

8. Ergebnisse und Diskussion

Für die Teerentfernung aus heißem Rohsynthesegas erscheint aus den bereits in Abschnitt 0 erläuterten Gründen der Gesamtprozesseffizienz ein Temperaturbereich von 400 - 600 °C als erstrebenswert. Bei diesen Temperaturen lässt sich die Teerentfernung nur durch einen katalytischen Oxidationsprozess erreichen, vgl. Abschnitt 3.4.3.

Aus chemischer Sicht ist die Teeroxidation im heißen Synthesegas jedoch eine besondere Herausforderung, da nur die Teersubstanzen oxidiert werden dürfen. Diese Oxidation soll vollständig zu den Totaloxidationsprodukten CO_2 und H_2O ablaufen bzw. aufgrund des Gleichgewichtes der Wassergas-Shiftreaktion auch zu einer teilweisen Bildung von CO und H_2 führen. Dadurch wäre der Energiegehalt der Teersubstanzen für den nachfolgenden Synthesegasprozess nutzbar. Gleichzeitig darf keine Oxidation der Wertkomponenten des Synthesegases – CO und H_2 – stattfinden.

Mo/V-Mischoxide zeigen laut KUNERT die Tendenz, bei einer TPR durch Acrolein zehnfach stärker durch das Sondenmolekül Acrolein als durch Wasserstoff angegriffen zu werden [Kun-2004]. Diese Katalysatorsysteme scheinen eine hohe Selektivität hinsichtlich ihrer Reduzierbarkeit durch unterschiedliche Moleküle zu besitzen. Daher wurde eine experimentelle Strategie entwickelt, um diese Katalysatoren auf ihre Eignung zu prüfen. Einen Überblick über das experimentelle Vorgehen liefert Abbildung 8-1.

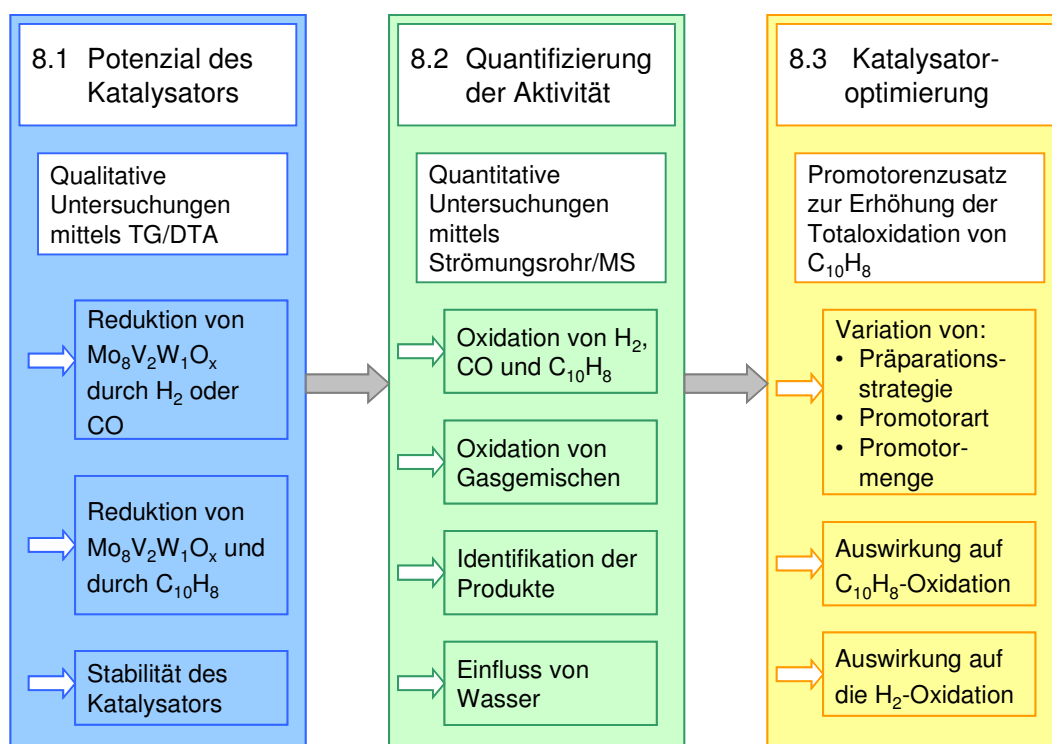


Abbildung 8-1: Experimentelle Strategie.

Anhand von Voruntersuchungen mittels TPR an einer Thermowaage wurde zunächst eruiert, welches Reduktionsverhalten das Mo/V/W-Mischoxid hinsichtlich der Synthesegaskomponenten Wasserstoff, Kohlenmonoxid und der Teermodellsubstanz Naphthalin aufweisen. Diese Ergebnisse werden im Abschnitt 8.1 diskutiert.

Anschließend wurde eine quantitative Untersuchung der selektiven katalytischen Oxidation der Teermodellsubstanz Naphthalin in der in Abschnitt 6.5 beschriebenen Strömungsrohrapparatur durchgeführt. Dabei wurde ebenfalls das Verhalten gegenüber Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von Sauerstoff sowie die gegenseitige Beeinflussung der Synthesegaskomponenten untersucht. Es werden die bei der Naphthalinoxidation entstehenden Zwischenprodukte identifiziert und zum Teil ebenfalls untersucht. Eine Darstellung und Bewertung dieser Ergebnisse findet in Abschnitt 8.2 statt.

Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde eine Optimierung des Katalysators durch den Zusatz von Promotoren durchgeführt. Diese soll eine Verschiebung des Produktspektrums der Naphthalinoxidation von den bisher gefundenen teiloxidierten Produkten zu den Totaloxidaionsprodukten CO_2 und H_2O bewirken. Neben der Präparationsmethode wurden die Art und die Menge der zugegebenen Promotoren variiert. Diese Ergebnisse werden in Abschnitt 8.3 behandelt.

8.1. Potenzial für die katalytische Teerentfernung

Für die Untersuchungen wurde ein sprühgetrocknetes Mischoxid mit dem Mo:V:W-Verhältnis von 8:2:1 eingesetzt. Bei einem Mo:V-Verhältnis von 3:1 (Mo:V 7,5:2,5) ist die Aktivität dieser Mischoxide maximal, vgl. Abschnitt 4.2. Daher wurde ein ähnlich hoher Molybdänanteil gewählt. Der Wolframanteil wurde wegen der höheren Temperaturstabilität des Mischoxides gewählt. Somit ist eine Untersuchung des für die katalytische Teerentfernung relevanten Temperaturbereiches von 400 – 600 °C möglich.

Da bei der Durchführung einer TPR die Massenabnahme des Katalysators direkt auf einen Sauerstoffausbau durch das Reduktionsmittel zurückzuführen ist, stellt die Thermogravimetrie eine präzise Methode dar, um diesen Vorgang sichtbar zu machen. Es wird deshalb die relative Massenabnahme in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Anhand des DTA-Signals ist eine zusätzliche Information bezüglich der Wärmetönung der auftretenden Reaktionen gegeben.

Die Untersuchung des Reduktionsverhaltens der Sondenmoleküle CO , H_2 und C_{10}H_8 dient zunächst der Feststellung einer Eignung des gewählten Katalysatorsystems bezüglich der selektiven Oxidation von Teersubstanzen in Synthesegasen. Neben der Aktivität bezüglich des

jeweiligen Moleküls lassen sich außerdem die für die stattfindenden Reaktionen relevanten Temperaturbereiche feststellen. Anhand einer wiederholten zyklischen Durchführung der TPR lassen sich zudem erste Aussagen bezüglich der Stabilität des gewählten Mischoxides treffen.

8.1.1. Reduktion durch CO oder H₂

Zunächst wurde die Aktivität des Mischoxides bezüglich der Reduktion durch die beiden Wertkomponenten des Synthesegases untersucht. Dazu wurde das Mischoxid anhand der in Abschnitt 6.4.4 beschriebenen zyklischen Fahrweise mit vorheriger stationärer Oxidationsphase und anschließender TPR untersucht. Aufgrund von Einfahrtvorgängen bzw. nicht vollständig abgelaufener Kalziniervorgängen wird die jeweils zweite temperaturprogrammierte Reduktionsphase in Abbildung 8-2 betrachtet.

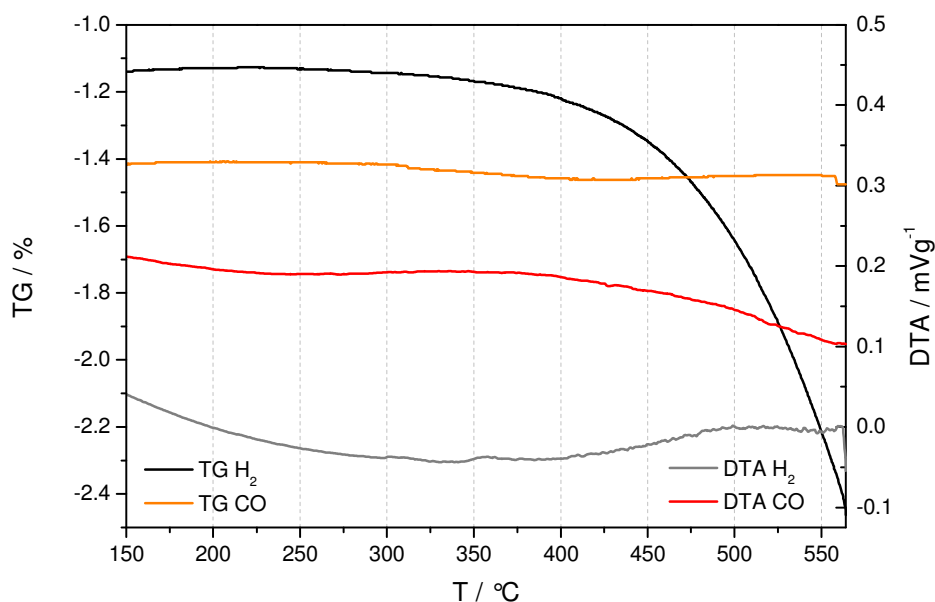


Abbildung 8-2: TPR mit jeweils 30 mg Mo₈V₂W₁O_x und 30 mg α-Al₂O₃ als Referenzmaterial, Volumenstrom 100 ml min⁻¹, 5 % (L L⁻¹) H₂ bzw. CO in Inertgas (95 % (L L⁻¹) Argon, 5 % (L L⁻¹) Helium, Heizrate 10 K min⁻¹.

Beim Einsatz der zwei Reduktionsmittel findet jeweils ein irreversibler Masseverlust während der ersten Reduktionsphase statt, so dass die zweite Reaktionsphase bereits mit einem Masseverlust von -1,1 % bei H₂ bzw. -1,3 % bei CO beginnt. Während durch Wasserstoff eine bei 250 °C einsetzende Reduktion des Mischoxids mit einer Massenabnahme um 1,3 % auf insgesamt 2,4 % bei 560 °C stattfindet, ist beim Einsatz von CO fast keine Massenänderung infolge einer Reduktion zu erkennen. Die jeweiligen DTA-Signale zeigen nahezu keine Wärmetönung der Reaktion.

8.1.2. Reduktion durch $C_{10}H_8$

Die TPR mit dem Reduktionsmittel Naphthalin wurde sowohl am $Mo_8V_2W_1O_x$ -Mischoxid als auch an ebenfalls aus dem Ammoniummetallat mittels Sprühtrocknung und anschließender Kalzinierung hergestelltem Vanadiumpentoxid durchgeführt. Zur industriellen Herstellung von PSA aus Naphthalin durch katalytische selektive Oxidation werden Mischoxid-Katalysatoren mit Vanadium als Hauptkomponente eingesetzt. Reines Vanadiumpentoxid sollte daher eine hohe Aktivität gegenüber der Reduktion durch Naphthalin besitzen.

Wie in Abbildung 8-3 zu erkennen ist, findet während der betrachteten zweiten Reduktionsphase an beiden Materialien eine deutliche Reduktion durch Naphthalin statt. Das Vanadiumpentoxid ist in der vorangegangenen Oxidationsphase vollständig reoxidiert worden, so dass zu Beginn der zweiten Reduktionsphase im Gegensatz zum Mischoxid kein Masseverlust vorliegt. Ab einer Temperatur von ca. 270 °C setzt eine Reduktion des Vanadiumpentoxids ein, die oberhalb von 375 °C zu einer nahezu linearen Massenabnahme führt. Sie beträgt bei 575 °C 14 % und ist bei dieser Temperatur noch nicht abgeschlossen.

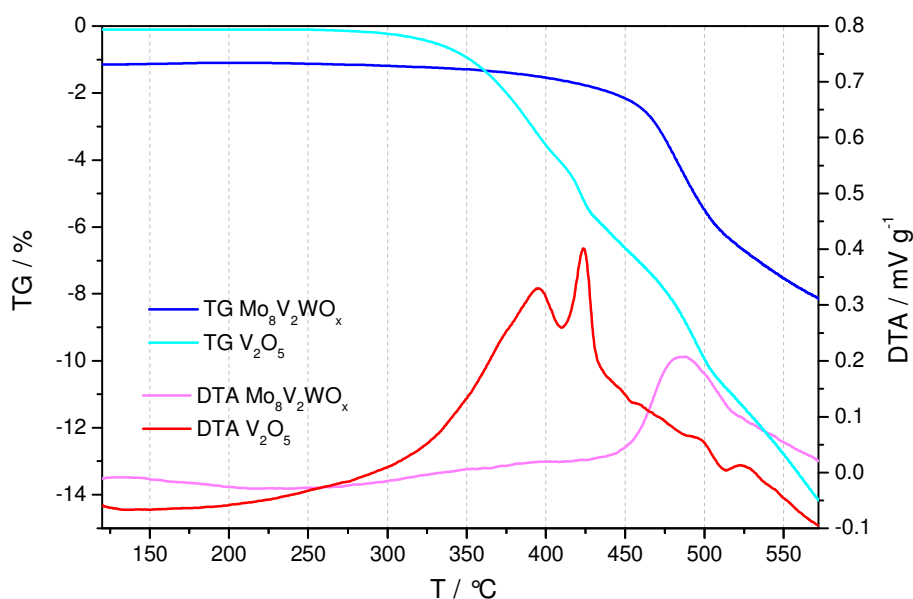


Abbildung 8-3: TPR mit 30 mg $Mo_8V_2W_1O_x$ und 20 mg V_2O_5 mit jeweils 30 mg bzw. 20 mg $\alpha-Al_2O_3$ als Referenzmaterial, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , $0,5 \%$ ($L L^{-1}$) $C_{10}H_8$ in Argon, 10 Kmin^{-1} Heizrate.

Das DTA-Signal zeigt eine Überlagerung verschiedener exothermer Vorgänge an. Auf ein über den gesamten Temperaturbereich verlaufendes starkes exothermes Signal mit einem Maximum bei 395 °C sind drei kleinere Peaks aufgesetzt, deren Maxima bei 422, 500 und 523 °C liegen.

8 Ergebnisse und Diskussion

Das Auftreten dieser mehrfachen Signale kann auf die Reduktion verschiedener Sauerstoffspezies zurückgeführt werden, die infolge der unterschiedlichen Oxidationsstufen auftreten, die das Vanadium einnehmen kann.

Das Mo/V/W-Mischoxid zeigt zu Beginn der zweiten Reduktionsphase bereits einen Masseverlust von 1,1 % infolge von irreversibler Reduktion und von Kalziniervorgängen. Es wird in geringem Maße bereits ab 250 °C reduziert, wobei ab ca. 460 °C eine deutliche Beschleunigung der Reduktion auftritt und diese ab ca. 515 °C wieder abflacht. Wie bereits im TG- und auch im DTA-Signal zu erkennen ist, findet ebenfalls eine Überlagerung von Reduktionsvorgängen statt. Es handelt sich hier nur um einen weiteren exothermen Vorgang im Bereich von 460 – 515 °C mit einem Maximum bei 480 °C, der dem von 250 - 575 °C ablaufenden Vorgang überlagert ist.

Die Massenabnahme über den gesamten Temperaturbereich ist mit 7 % nur halb so hoch wie beim Vanadiumpentoxid. Eine Berechnung der durch die Reduzierung mit Naphthalin aus dem Katalysator ausgebauten Stoffmenge (s. Tabelle 8-1) zeigt jedoch, dass der Unterschied deutlich geringer ist.

Tabelle 8-1: Einwaage und Stoffmenge der eingesetzten Katalysatoren.

Katalysator	Einwaage / mg	Stoffmenge / mMol	Stoffmenge Sauerstoff / mmol	ausgebauter Sauerstoff / mmol
V ₂ O ₅	20	0,11	0,55	0,17
Mo ₈ V ₂ W ₁ O _x	30	0,021	0,78	0,13

So wird aus dem Vanadiumpentoxid 0,17 mmol atomarer Sauerstoff ausgebaut, beim Mischoxid sind es mit 0,13 mmol ca. 75 % des beim Vanadiumpentoxid erzielten Wertes. Es kann daher festgestellt werden, dass das Mo/V/W-Mischoxid im für die Teeroxidation relevanten Temperaturbereich von 300 - 575 °C bezüglich einer Reduktion durch Naphthalin aktiv ist.

Ein Vergleich der Aktivität bezüglich einer Reduktion mit Naphthalin mit der durch CO oder H₂ zeigt, dass eine deutlich stärkere Reduktion des Mischoxides durch Naphthalin erreicht wird, obwohl CO und H₂ in jeweils zehnfach höherer Konzentration in der Gasphase vorlagen. Aufgrund dieser Tatsachen ist eine weitere Untersuchung des Potenzials hinsichtlich der Teeroxidation sinnvoll.

8.1.3. Stabilität des Mo/V/W-Mischoxides

Neben der Aktivität eines Katalysators bezüglich der angestrebten Reaktionen spielt auch die Stabilität eine wichtige Rolle bei der Beurteilung seiner Eignung. Anhand von wiederholten zyklischen temperaturprogrammierten Reaktionen ist es möglich, bei vergleichsweise geringem Zeitaufwand eine Aussage über die Stabilität eines Katalysators zu treffen. Daher wurde die TPR mit Naphthalin mehrfach wiederholt. Der Verlauf der Massenabnahme in Abhängigkeit von der Temperatur in den vier Reduktionsphasen ist in der folgenden Abbildung 8-4 wiedergegeben.

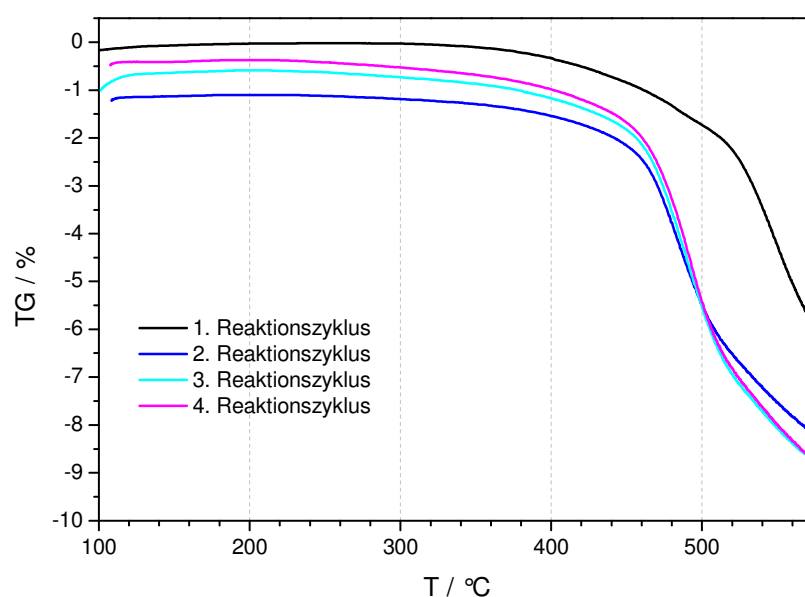


Abbildung 8-4: TPR von 30 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ mit 30 mg $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Referenzmaterial, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 0,5 % (L L^{-1}) C_{10}H_8 in Argon, 10 K min^{-1} Heizrate.

Während die erste Reduktionsphase einen deutlich abweichenden Verlauf zeigt, verlaufen die nachfolgenden drei Reduktionsphasen sehr ähnlich. Zwischen der dritten und der vierten Reduktionsphase kann nahezu kein Unterschied festgestellt werden. Die Abweichung der nachfolgenden Reaktionsphasen von der ersten Phase scheint durch eine Verschiebung des überlagerten Vorganges aus dem Temperaturbereich von $525 - 575 \text{ °C}$ zu niedrigeren Temperaturen $450 - 500 \text{ °C}$ zu entstehen. Die Kurve des TG-Massensignals weist in beiden Bereichen die gleiche Steigung auf. Das Mo/V/W-Mischoxid zeigt keine Desaktivierung bezüglich der Reduktion mit Naphthalin, die Reoxidation führt zu einem stabil hohen Anfangswert und die Reduktion verläuft im gleichen Temperaturbereich im gleichen Maße.

8 Ergebnisse und Diskussion

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das Mo/V/W-Mischoxid für eine Untersuchung der selektiven katalytischen Oxidation von Teersubstanzen geeignet erscheint, da:

- es durch Naphthalin in erheblich stärkerem Maße reduziert wird als durch Kohlenmonoxid bzw. Wasserstoff.
- eine irreversible Zerstörung der Struktur infolge Sauerstoffausbaus und damit einhergehende Desaktivierung nicht auftritt.
- kein Aktivitätsverlust bezüglich der temperaturprogrammierten Reduktion von Naphthalin auftritt. Nach dem Einfahren des Katalysators in der ersten Reaktionsphase behält er in den folgenden Phasen unvermindert seine Aktivität.

8.2. Quantitative Beschreibung der Oxidation an $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$

Ausgehend von dem in Abschnitt 8.1 beschriebenen Aktivitätsunterschied bezüglich der Reduktion des Mo/V/W-Mischoxides durch Wasserstoff und Kohlenmonoxid bzw. durch Naphthalin wurden quantitative Versuche mit dem in Abschnitt 7.2 beschriebenen agglomerierten Katalysator in der in Abschnitt 6.4 beschriebenen Anlage durchgeführt.

Dabei wurde die Aktivität des Katalysators mittels transienter und stationärer Reaktionsführung bei Dosierung einer oder mehrerer der untersuchten Synthesegaskomponenten in Gegenwart von Sauerstoff untersucht. Zu Beginn jedes Versuches wurde eine Voroxidation durchgeführt, an die sich die erste Reaktionsphase anschloss. Vor jedem weiteren Versuch wurde die Katalysatorschüttung reoxidiert. Wie auch bei den Experimenten in der Thermowaage, wurde wiederum in diesem und allen folgenden Versuchen im Strömungsrohrreaktor jeweils die zweite Reaktionsphase oder eine spätere Reaktionsphase eines eingefahrenen Katalysators betrachtet. Die Stabilität des Katalysators wurde durch die Wiederholung von Messungen an der gleichen Schüttung nach der Durchführung anderer Experimente überprüft.

Ziel dieser Experimente war es, neben qualitativen Aussagen auch quantitative Erkenntnisse bezüglich der Aktivität des Mischoxides im Bezug auf die katalysierte Oxidation der o.g. Moleküle zu gewinnen. Zur Charakterisierung der Katalysatorperformance wurden die beschreibenden Kenngrößen Umsatz, Ausbeute und Selektivität ermittelt. Dafür wurden die bei der katalytischen Oxidation von Naphthalin entstehenden kondensierbaren Produkte aufgefangen und mittels GC-MS identifiziert. Anhand stationärer Versuche wurden die Aktivierungsenergien der katalytischen Oxidation ermittelt. Des Weiteren wurde überprüft, ob eine gegenseitige Beeinflussung der Oxidation der Synthesegaskomponenten stattfindet. Um die Gefahr einer Explosion auszuschließen, wurde mit einer Sauerstoffkonzentration von maximal 3 % (L L^{-1}) gearbeitet. Mit diesem relativ geringen Anteil bleibt die Reaktionsgas Mischung im gesamten Temperaturbereich außerhalb der Explosionsgrenzen.

Nach Erläuterung der für die Beurteilung der Ergebnisse notwendigen Größen und der Charakteristika der Versuchsanlage werden die anhand der Moleküle H_2 , CO und C_{10}H_8 erhaltenen Versuchsergebnisse dargelegt und diskutiert.

8.2.1. Verweilzeitverhalten

Die Ermittlung des Verweilzeitverhaltens dient der Charakterisierung der Anlage und der Überprüfung, ob die Schüttungshöhe die gemessenen Ergebnisse beeinflusst und damit einen Vergleich beeinträchtigt. Wie aus Abbildung 8-5 ersichtlich ist, besteht bei Aufgabe eines

8 Ergebnisse und Diskussion

Sprungsignals kein Unterschied in der Antwort des Systems beim Einsatz eines Leerrohres oder einer Katalysatorschüttung von 2 g.

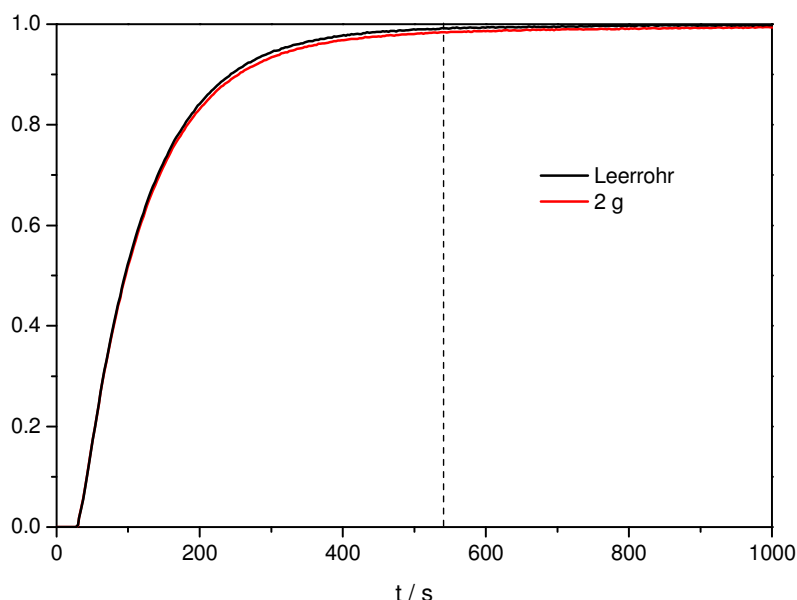


Abbildung 8-5: Antwort auf die Aufgabe eines Konzentrationssprunges (Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 0 % auf 10 % (L L^{-1}) N_2 in Argon bei 150°C).

Die relativ lange Zeit, die das System bei Aufgabe eines Konzentrationssprunges von 0 auf 10 % N_2 in Ar bei 100 ml min^{-1} Gasfluss bis zum Erreichen des konstanten Antwortsignals benötigt, ist also nicht durch die Schüttung bedingt. Auch das so gering wie möglich gehaltene Gesamtvolumen der Leitung und des Reaktors beträgt mit 17,2 ml deutlich weniger, als die Totzeit von 30 s vor dem Eintreffen eines Antwortsignals unter der Annahme einer Pfropfenströmung impliziert. Eine mögliche Ursache der langen Antwortzeit von 540 s, die bis zum Erreichen des maximalen Antwortsignals benötigt wird, kann der Einfluss des Massenspektrometers sein. Über das Verweilzeitverhalten der beheizten Kapillare, die zur Einstellung des eingesaugten Gasvolumens und des Vakuums dient, ist nichts bekannt.

Aufgrund des hier beschriebenen Verweilzeitverhaltens ist die Versuchsanlage nicht zur Durchführung von temperaturprogrammierten Reaktionen mit hohen Heizraten geeignet. Es wäre nicht möglich, die gemessene Gasphasenzusammensetzung der Reaktortemperatur zuzuordnen, da eine starke Verzögerung des Signals auftritt. Für die Eingrenzung von geeigneten Temperaturbereichen und Selektivitätsunterschieden des Katalysators bezüglich der Oxidation der verschiedenen Edukte ist die temperaturprogrammierte Versuchsführung jedoch geeignet. Für die Bestimmung der Aktivierungsenergien wurden jedoch stationäre Versuchsbedingungen gewählt, um genauere Daten zu erhalten.

8.2.2. Volumenkorrektur

Die Auswertung der an der Strömungsrohrapparatur durchgeführten Messungen basiert auf den am Reaktorausgang gemessenen Volumenanteilen der Edukte und Produkte. Die durch die Stöchiometrien der ablaufenden Reaktionen bedingte Volumenänderung des Reaktionsgases muss dabei berücksichtigt werden. Es wird daher der im Folgenden hergeleitete Volumenkorrekturfaktor f eingeführt.

Die Oxidation von Naphthalin lässt sich durch das in Abbildung 8-6 dargestellte vereinfachte Schema beschreiben.

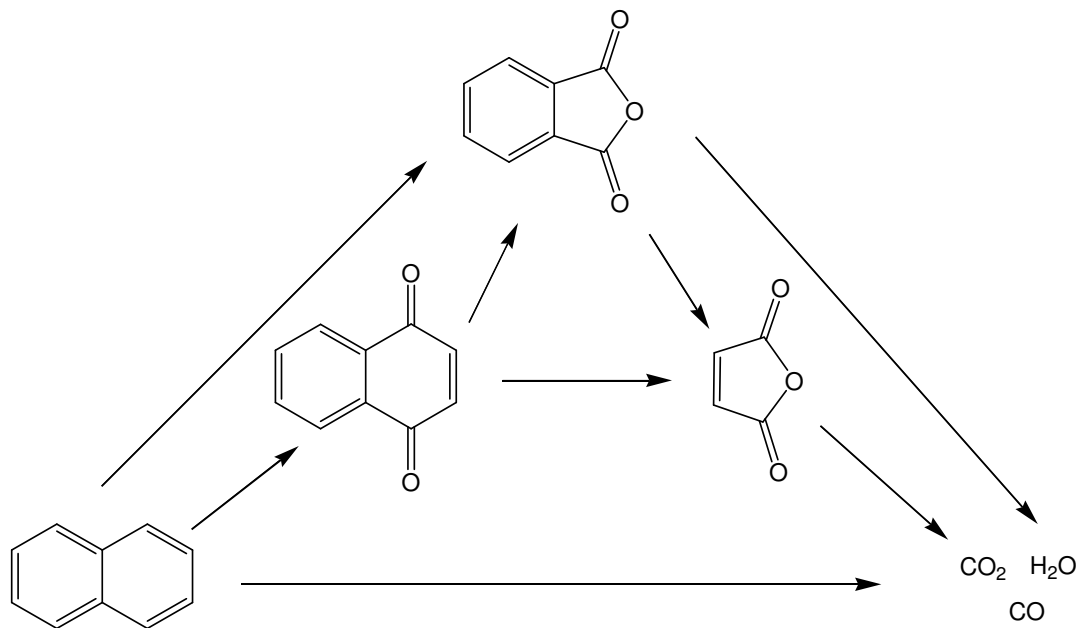
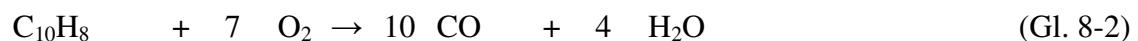
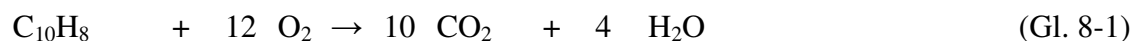
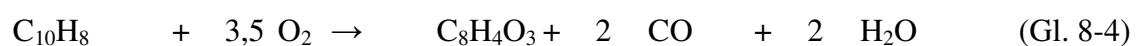
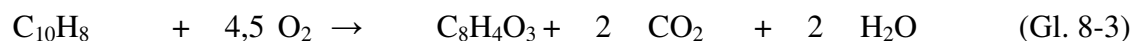


Abbildung 8-6: Schema der katalysierten Naphthalinoxidation.

Naphthalin kann am Mischoxidkatalysator mit Sauerstoff verschiedene Reaktionen eingehen. So kann die Totaloxidation nach (Gl. 8-1) vollständig zu CO_2 und H_2O ablaufen oder nach (Gl. 8-2) unter Bildung von CO und H_2O :

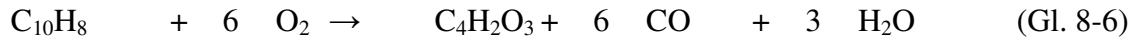
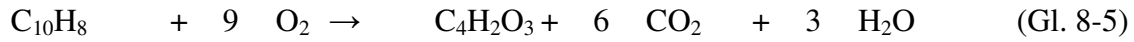


Naphthalin reagiert mit Sauerstoff direkt oder über das Zwischenprodukt Naphthochinon zu Phthalsäureanhydrid, dabei entstehen als Spaltprodukte ebenfalls CO_2 (Gl. 8-3) bzw. CO (Gl. 8-4) und H_2O . Phthalsäureanhydrid kann im Anschluss zu Maleinsäureanhydrid zersetzt werden oder vollständig zerfallen:



8 Ergebnisse und Diskussion

Neben Phthalsäureanhydrid kann auch Maleinsäureanhydrid direkt aus Naphthalin und Sauerstoff unter Bildung von CO oder CO₂ und H₂O entstehen, siehe (Gl. 8-5) und (Gl. 8-6). Maleinsäureanhydrid kann ebenfalls vollständig zu CO, CO₂ und H₂O oxidiert werden:



Die Synthesegaskomponenten CO und H₂ können durch den im Reaktionsgas vorhandenen Sauerstoff nach (Gl. 8-7) zu CO₂ bzw. nach (Gl. 8-8) zu Wasser oxidiert werden:



Für die Ermittlung des Volumenkorrekturfaktors f werden nur die Reaktionen betrachtet, die den Gleichungen (Gl. 8-2), (Gl. 8-4), (Gl. 8-6), (Gl. 8-7) und (Gl. 8-8) zugrunde liegen. Es wird also angenommen, dass bei der Oxidation von Naphthalin nur CO entsteht, das als Folgereaktion zu CO₂ oxidiert wird. Erst durch diese Annahme wird die Ermittlung von f möglich.

Die Totaloxidation sowie die Reaktionen zu Phthalsäure- und Maleinsäureanhydrid gehen mit einer Zunahme des Stoffmengenstroms einher, während die Bildung von CO₂ aus CO und von H₂O aus Wasserstoff zu einer Verringerung des Stoffmengenstroms führt. In (Gl. 8-9) sind die bei der Stoffmengenänderung infolge der betrachteten Reaktionen zu berücksichtigenden Stoffmengenanteile der Reaktionsprodukte aufgeführt.

$$\begin{aligned} \dot{n} = & \dot{n}_{\text{ein}} + 0,6 \cdot \left[\underbrace{(\dot{n}_{\text{CO}} - \dot{n}_{\text{CO,ein}}) - 2(\dot{n}_{\text{PSA}} - \dot{n}_{\text{PSA,ein}}) - 6(\dot{n}_{\text{MSA}} - \dot{n}_{\text{MSA,ein}}) + (\dot{n}_{\text{CO}_2} - \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{ein}})}_{\text{Stoffmenge n Zunahme durch CO nach Gl. 8-2 - CO aus anderen Reaktionen - oxidiertes CO nach Gl. 8-7}} \right] \\ & - 0,5 \cdot \left[\underbrace{(\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,ein}}) - 2(\dot{n}_{\text{PSA}} - \dot{n}_{\text{PSA,ein}}) - 3(\dot{n}_{\text{MSA}} - \dot{n}_{\text{MSA,ein}})}_{\text{H}_2\text{O-Bildung nach Gl. 8-8 - Anteile aus Gl. 8-4 und 8-6}} \right] \\ & - 0,4 \cdot \left[\underbrace{(\dot{n}_{\text{CO}} - \dot{n}_{\text{CO,ein}}) - 2(\dot{n}_{\text{PSA}} - \dot{n}_{\text{PSA,ein}}) + (\dot{n}_{\text{CO}_2} - \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{ein}}) - 6(\dot{n}_{\text{MSA}} - \dot{n}_{\text{MSA,ein}})}_{\text{Wasser, nach Gl 8-2 gebildet, dessen Beitrag zur Stoffmenge nänderung bereits berücksichtigt ist}} \right] \quad (\text{Gl. 8-9}) \\ & + \underbrace{0,5(\dot{n}_{\text{PSA}} - \dot{n}_{\text{PSA,ein}})}_{\text{Stoffmenge n Zunahme nach Gl. 8-4}} + \underbrace{3(\dot{n}_{\text{MSA}} - \dot{n}_{\text{MSA,ein}})}_{\text{Stoffmenge n Zunahme nach Gl. 8-6}} - \underbrace{0,5(\dot{n}_{\text{CO}_2} - \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{ein}})}_{\text{Stoffmenge nabnahme nach Gl. 8-8}} \end{aligned}$$

Das Vereinfachen von (Gl. 8-9) führt zu:

$$\begin{aligned} \dot{n} = & \dot{n}_{\text{ein}} + 0,8(\dot{n}_{\text{CO}} - \dot{n}_{\text{CO,ein}}) - 0,1(\dot{n}_{\text{PSA}} - \dot{n}_{\text{ein}}) - 0,3(\dot{n}_{\text{MSA}} - \dot{n}_{\text{MSA,ein}}) \\ & + 0,3(\dot{n}_{\text{CO}_2} - \dot{n}_{\text{CO}_2,\text{ein}}) - 0,5(\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}} - \dot{n}_{\text{H}_2\text{O,ein}}). \end{aligned} \quad (\text{Gl. 8-10})$$

Unter Annahme des idealen Gasgesetzes gilt:

$$\begin{aligned} \frac{p \cdot \dot{V}}{R \cdot T} = & \frac{p_{ein} \cdot \dot{V}_{ein}}{R \cdot T_{ein}} + 0,8 \left(\frac{p \cdot \dot{V}_{CO}}{R \cdot T} - \frac{p_{ein} \cdot \dot{V}_{CO,ein}}{R \cdot T_{ein}} \right) - 0,1 \left(\frac{p \cdot \dot{V}_{PSA}}{R \cdot T} - \frac{p_{ein} \cdot \dot{V}_{PSA,ein}}{R \cdot T_{ein}} \right) \\ & - 0,3 \left(\frac{p \cdot \dot{V}_{MSA}}{R \cdot T} - \frac{p_{ein} \cdot \dot{V}_{MSA,ein}}{R \cdot T_{ein}} \right) + 0,3 \left(\frac{p \cdot \dot{V}_{CO_2}}{R \cdot T} - \frac{p_{ein} \cdot \dot{V}_{CO_2,ein}}{R \cdot T_{ein}} \right) \\ & - 0,5 \left(\frac{p \cdot \dot{V}_{H_2O}}{R \cdot T} - \frac{p_{ein} \cdot \dot{V}_{H_2O,ein}}{R \cdot T_{ein}} \right). \end{aligned} \quad (Gl. 8-11)$$

Da die Temperatur der Zuleitung zum Massenspektrometer konstant ist, sind p und p_{ein} sowie T und T_{ein} identisch und (Gl. 8-11) wird zu:

$$\begin{aligned} \dot{V} = & \dot{V}_{ein} + 0,8 (\dot{V}_{CO} - \dot{V}_{CO,ein}) - 0,1 (\dot{V}_{PSA} - \dot{V}_{PSA,ein}) - 0,3 (\dot{V}_{MSA} - \dot{V}_{MSA,ein}) \\ & + 0,3 (\dot{V}_{CO_2} - \dot{V}_{CO_2,ein}) - 0,5 (\dot{V}_{H_2O} - \dot{V}_{H_2O,ein}). \end{aligned} \quad (Gl. 8-12)$$

Mit (Gl. 8-13) lassen sich die Volumina der Reaktanden in (Gl. 8-12) durch deren Volumenanteile φ_i ersetzen:

$$\dot{V}_i = \varphi_i \cdot \dot{V} \quad (Gl. 8-13)$$

$$\begin{aligned} \dot{V} = & \dot{V}_{ein} + 0,8 (\dot{V} \cdot \varphi_{CO} - \dot{V}_{ein} \cdot \varphi_{CO,ein}) - 0,1 (\dot{V} \cdot \varphi_{PSA} - \dot{V}_{ein} \cdot \varphi_{PSA,ein}) \\ & - 0,3 (\dot{V} \cdot \varphi_{MSA} - \dot{V}_{ein} \cdot \varphi_{MSA,ein}) + 0,3 (\dot{V} \cdot \varphi_{CO_2} - \dot{V}_{ein} \cdot \varphi_{CO_2,ein}) \\ & - 0,5 (\dot{V} \cdot \varphi_{H_2O} - \dot{V}_{ein} \cdot \varphi_{H_2O,ein}). \end{aligned} \quad (Gl. 8-14)$$

Es ergibt sich folgende Gleichung (Gl. 8-15):

$$\begin{aligned} \dot{V} = & \dot{V}_{ein} \cdot \frac{1 + 0,8 \cdot \varphi_{CO,ein} + 0,1 \cdot \varphi_{PSA,ein} + 0,3 \cdot \varphi_{MSA,ein} - 0,3 \cdot \varphi_{CO_2,ein} + 0,5 \cdot \varphi_{H_2O,ein}}{1 + 0,8 \cdot \varphi_{CO} + 0,1 \cdot \varphi_{PSA} + 0,3 \cdot \varphi_{MSA} - 0,3 \cdot \varphi_{CO_2} + 0,5 \cdot \varphi_{H_2O}} \\ = & \dot{V}_{ein} \cdot f. \end{aligned} \quad (Gl. 8-15)$$

8.2.3. Berechnung charakteristischer Größen und Bilanzierung

Eine Beschreibung der katalytischen Performance erfolgt durch die drei Kenngrößen Umsatz des Eduktes, Selektivität bezüglich der Produkte sowie deren Ausbeute. Zur Beurteilung der Qualität der durchgeführten Messungen wird eine Bilanzierung der eingesetzten Edukte und erhaltenen Produkte bezüglich der atomaren Zusammensetzung durchgeführt. Im Folgenden wird kurz auf die Berechnung der genannten Größen eingegangen.

Die Bestimmung des Umsatzes von Naphthalin erfolgt mit (Gl. 8-16) unter Annahme eines idealen Gases:

8 Ergebnisse und Diskussion

$$U = 1 - \frac{\dot{n}_{C_{10}H_8}}{\dot{n}_{C_{10}H_8, \text{ein}}} \xrightarrow{\text{ideales Gas}} 1 - \frac{\dot{V}_{C_{10}H_8}}{\dot{V}_{C_{10}H_8, \text{ein}}} = \frac{\dot{V} \cdot \varphi_{C_{10}H_8}}{\dot{V}_{\text{ein}} \cdot \varphi_{C_{10}H_8, 0}}. \quad (\text{Gl. 8-16})$$

Für den Umsatz folgt daher:

$$U = 1 - \frac{\varphi_{C_{10}H_8}}{\varphi_{C_{10}H_8, \text{ein}}} \cdot f. \quad (\text{Gl. 8-17})$$

Die Selektivität zu den verschiedenen Produkten lässt sich anhand von (Gl. 8-18) – (Gl. 8-20) ermitteln.

$$S_{C_{10}H_8 \rightarrow PSA} = \frac{|v_{C_{10}H_8}|}{v_{PSA}} \cdot \frac{\dot{n}_{PSA} - \dot{n}_{PSA, \text{in}}}{\dot{n}_{C_{10}H_8, \text{ein}} - \dot{n}_{C_{10}H_8}} = 1 - \frac{\dot{V} \cdot \varphi_{PSA} - \dot{V}_{\text{ein}} \cdot \varphi_{PSA, \text{ein}}}{\dot{V}_{\text{ein}} \cdot \varphi_{C_{10}H_8, \text{ein}} - \dot{V} \cdot \varphi_{C_{10}H_8}} \quad (\text{Gl. 8-18})$$

$$S_{C_{10}H_8 \rightarrow PSA} = \frac{f \cdot \varphi_{PSA} - \varphi_{PSA, \text{ein}}}{\varphi_{C_{10}H_8, \text{ein}} - f \cdot \varphi_{C_{10}H_8}} \quad (\text{Gl. 8-19})$$

Die Selektivität zu MSA lässt sich auf die gleiche Weise berechnen. Aus dem Produkt des Naphthalinumsatzes und der Selektivität erhält man die Ausbeute des jeweiligen Produktes nach (Gl. 8-20):

$$A_i = U \cdot S_{C_{10}H_8 \rightarrow i}. \quad (\text{Gl. 8-20})$$

Zur Beurteilung der Qualität der Messungen können Elementbilanzen herangezogen werden. Eine Fehlinterpretation bezüglich des zugrunde gelegten Reaktionsschemas oder durch eine ungenaue Kalibrierung des Massenspektrometers lassen sich so vermeiden.

Nach dem Atomerhaltungsgesetz ändert sich die Summe der Atome bzw. die Stoffmenge eines einzelnen chemischen Elementes (E) nicht während einer chemischen Reaktion. Daraus folgt, dass für jedes Element die Stoffmengenströme an Reaktoreingang und -ausgang gleich sein müssen:

$$\dot{n}_E = \dot{n}_{E, \text{ein}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\dot{n}_E}{\dot{n}_{E, \text{ein}}} = 1. \quad (\text{Gl. 8-21})$$

Da diese Gleichung aber strenggenommen nur für stationäre Zustände gilt, führt eine Abweichung von diesem Zustand z. B. infolge von Sorptionen innerhalb des Reaktors zu einer Abweichung der Elementbilanzen bzw. deren Quotienten werden ungleich eins.

Anhand der Stoffmengenströme der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten, d. h. ausschließlich aus den Elementen C, H und O bestehenden Reaktanden A_i der Zusammensetzung

8 Ergebnisse und Diskussion

$$A_i = C_{x_i} H_{y_i} O_{z_i} \quad (\text{Gl. 8-22})$$

lassen sich nun die atomaren Bilanzen der drei Elemente ermitteln. Am Beispiel des Kohlenstoffes werden die atomare Bilanz und ihre Berechnung aus den gemessenen Größen aufgezeigt. Das Verhältnis der Stoffmengenströme von Reaktoreingang und -ausgang des Kohlenstoffes entspricht demnach dem Verhältnis der Summen der Stoffmengenströme der Kohlenstoff enthaltenen Reaktanden, jeweils multipliziert mit dem stöchiometrischen Index des Kohlenstoffes:

$$\frac{\dot{n}_C}{\dot{n}_{C,ein}} = \frac{\sum x_i \cdot \dot{n}_{A_i}}{\sum x_i \cdot \dot{n}_{A_i,ein}}. \quad (\text{Gl. 8-23})$$

Unter Verwendung des idealen Gasgesetzes, der zu Beginn \dot{n}_C^0 und während eines Versuches \dot{n}_0 gemessenen Volumenanteile der Reaktanden und des in (Gl. 8-15) eingeführten Volumenkorrekturfaktors f ergibt sich folgende Bilanz bezüglich des Kohlenstoffes:

$$\frac{\dot{n}_C}{\dot{n}_{C,ein}} = \frac{\sum x_i \cdot \varphi_i}{\sum x_i \cdot \varphi_{i,ein}} \cdot f \quad (\text{Gl. 8-24})$$

$$\frac{\dot{n}_C}{\dot{n}_{C,ein}} = \frac{10\varphi_{NA} + 8\varphi_{PSA} + 4\varphi_{MSA} + \varphi_{CO} + \varphi_{CO_2}}{10\varphi_{NA,ein} + 8\varphi_{PSA,ein} + 4\varphi_{MSA,ein} + \varphi_{CO,ein} + \varphi_{CO_2,ein}} \cdot f. \quad (\text{Gl. 8-25})$$

Analog lassen sich die Bilanzen für Wasserstoff und Sauerstoff bilden:

$$\frac{\dot{n}_O}{\dot{n}_{O,ein}} = \frac{2\varphi_{O_2} + 3\varphi_{PSA} + 3\varphi_{MSA} + \varphi_{CO} + 2\varphi_{CO_2} + \varphi_{H_2O}}{2\varphi_{O_2,ein} + 3\varphi_{PSA,ein} + 3\varphi_{MSA,ein} + \varphi_{CO,ein} + 2\varphi_{CO_2,ein} + \varphi_{H_2O,ein}} \cdot f \quad (\text{Gl. 8-26})$$

$$\frac{\dot{n}_H}{\dot{n}_{H,ein}} = \frac{2\varphi_{H_2} + 8\varphi_{NA} + 4\varphi_{PSA} + 2\varphi_{MSA} + 2\varphi_{H_2O}}{2\varphi_{H_2,ein} + 8\varphi_{NA,ein} + 4\varphi_{PSA,ein} + 2\varphi_{MSA,ein} + 2\varphi_{H_2O,ein}} \cdot f. \quad (\text{Gl. 8-27})$$

8.2.4. Leerrohrmessungen

Anhand von Blindversuchen ohne Katalysatorschüttung wurde zunächst festgestellt, ob im betrachteten Temperaturbereich eine nichtkatalytische Oxidation der verschiedenen Synthesegaskomponenten stattfindet. Die Ergebnisse der Versuche anhand der einzelnen Substanzen und eines Gemisches der drei Gase mit Sauerstoff zeigt Abbildung 8-7.

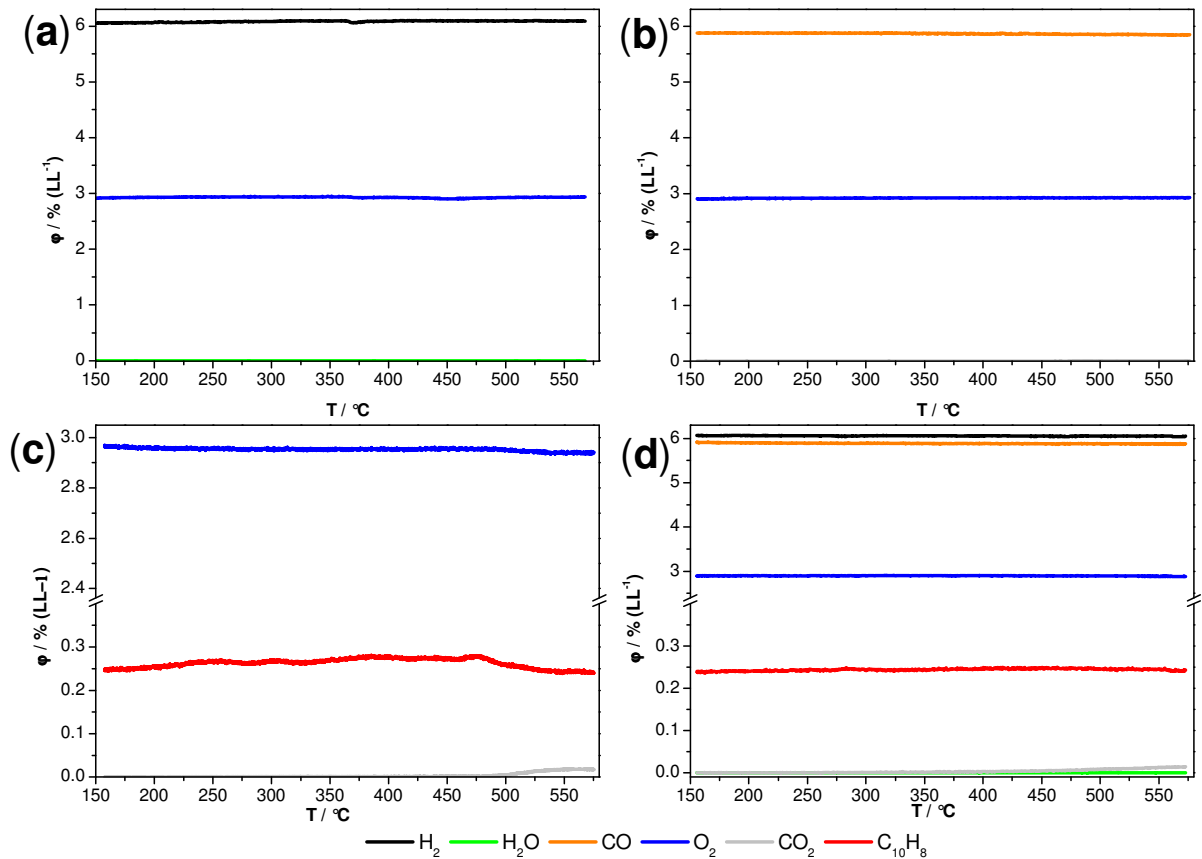


Abbildung 8-7: Leerrohrmessungen, Volumenstrom 100 ml min⁻¹, jeweils 3 % (L L⁻¹) O₂ und 6% (L L⁻¹) H₂ (a), 6% (L L⁻¹) CO (b), 0,25 % (L L⁻¹) C₁₀H₈ (c), 6 % (L L⁻¹) H₂, 6 % (L L⁻¹) CO und 0,25 % (L L⁻¹) C₁₀H₈ (d) in Argon, Heizrate 10 Kmin⁻¹.

Wasserstoff und Kohlenmonoxid werden im betrachteten Temperaturbereich von 150 - 580 °C nicht oxidiert, bei Naphthalin tritt ab 480 °C in geringem Maße eine Kohlendioxidbildung ein. Bei Zugabe aller drei Komponenten kommt es bei Temperaturen ab 400 °C neben der Kohlendioxidbildung aus einer Reaktion des Naphthalins zu einer minimalen Wasserbildung, jedoch ohne Verringerung der Wasserstoffkonzentration. Es findet also keine Oxidation der Synthesegaskomponenten Kohlenmonoxid und Wasserstoff statt, die von den Teersubstanzen gereinigt werden sollen.

8.2.5. Voroxidation

Die Voroxidation der Katalysatorschüttung dient dem Zweck, einen reproduzierbaren Ausgangszustand bezüglich des Oxidationszustandes der Katalysatorschüttung zu erhalten und so identische Ausgangsbedingungen für alle Versuche der Messreihe zu schaffen. Die Voroxidation der eingesetzten Katalysatorschüttung wurde wie in Abschnitt 7.2.1 beschrieben durchgeführt. Eine Zugabe des Sauerstoffs bereits bei einer Temperatur von 325 °C und das

8 Ergebnisse und Diskussion

Aufheizen mit einer geringeren Heizrate von 5 K min^{-1} diene dem Zweck, eine zu starke lokale Erhitzung des Katalysators infolge der exothermen Verbrennung des von der Präparation noch enthaltenen Restes an Glycerin zu vermeiden. Diese könnte zu einem Sintern der röntgenamorphen Partikel oder der Ausbildung von kristallinen Phasen führen und somit die Aktivität des Katalysators deutlich vermindern bzw. völlig zerstören.

In Abbildung 8-8 ist der Verlauf der Voroxidation einer Katalysatorschüttung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass es bei Temperaturen unterhalb von 100°C zur Freisetzung von adsorbiertem Wasser kommt. Bereits ab Temperaturen von 175°C kommt es zur Zersetzung des während der Trocknung des Katalysators nicht vollständig entfernten Glycerins in Kohlendioxid und Wasser. Bei Aufgabe des Sauerstoffs bei 325°C erfolgt eine Oxidation des Glycerins, die zu einem Anstieg der Volumenanteile von Wasser und Kohlendioxid führt. Nach einem Rückgang der Wasser- und Kohlendioxidmenge erfolgt bei steigender Temperatur wieder eine Zunahme der Bildung der Oxidationsprodukte des Glycerins. Mit Erreichen der stationären Phase der Voroxidation nimmt die Glycerinoxidation ab. Nach einer Stunde ist kein Kohlendioxid oder Wasser mehr im Reaktionsgas enthalten.

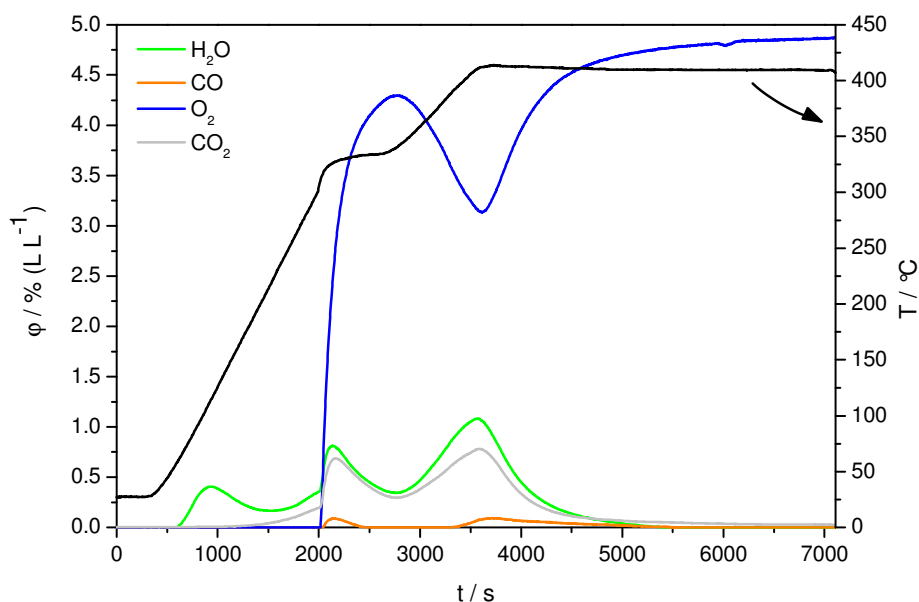


Abbildung 8-8: Voroxidation des mit Glycerin agglomerierten Katalysators beispielhaft gezeigt für 1 g $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , ab 325°C Zugabe von 5 % (L L^{-1}) O_2 in Argon.

Der in der Katalysatorschüttung gemessene Temperaturverlauf zeigt außer einem geringfügigen Temperaturanstieg bei der Sauerstoffaufnahme keine Überhöhung der Temperatur des Feststoffs während der oxidativen Behandlung infolge starker Wärmeentwicklung durch stark exotherme Reaktionen. Wie die Charakterisierung des

agglomerierten Katalysators ergeben hat (vgl. Abschnitt 7.2), verändert diese Behandlung nicht die Struktur des Katalysators.

8.2.6. Reaktionsverhalten bezüglich Wasserstoff

Für eine quantitative Beschreibung der Eignung des Mischoxidkatalysators wird zunächst anhand der Synthesegaskomponente Wasserstoff untersucht, inwieweit diese Komponente in Anwesenheit des Katalysators durch Sauerstoff oxidiert wird. Der Wasserstoffumsatz wird beim Einsatz von 6 % Wasserstoff und 3 % Sauerstoff in Abbildung 8-9 mit dem Umsatz an reinem Vanadiumpentoxid verglichen. Reines Vanadiumpentoxid dient dabei als Referenzmaterial, da die industriell zur partiellen Naphthalinoxidation eingesetzten Katalysatoren zum großen Teil aus diesem Material bestehen und es daher bei einer Oxidation von Naphthalin aktiv sein muss.

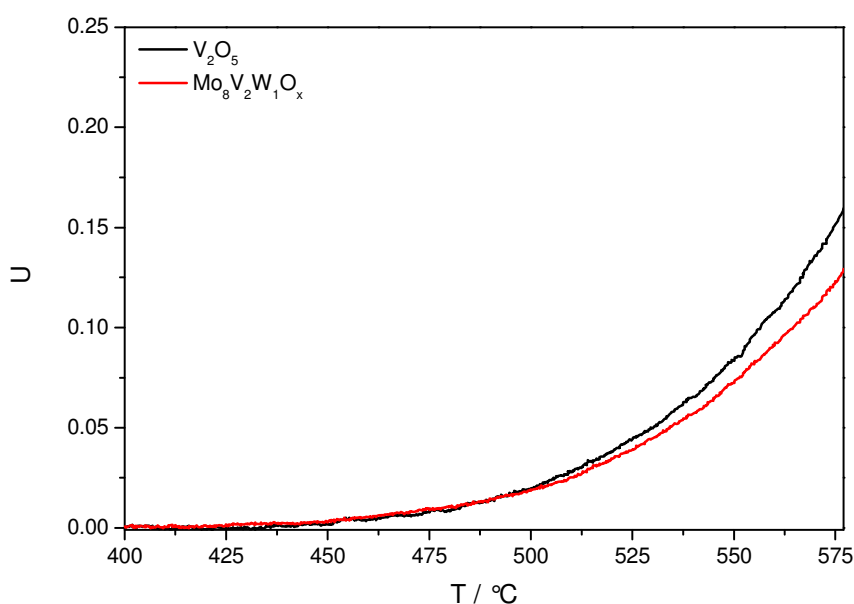


Abbildung 8-9: Vergleich der Umsätze von Wasserstoff mit jeweils 1 g $Mo_8V_2W_1O_x$ und V_2O_5 , Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 6 % (L L^{-1}) H_2 , 3 % (L L^{-1}) O_2 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

Bei beiden Katalysatoren setzt ab ca. 425 °C die Oxidation von Wasserstoff ein, die mit zunehmender Temperatur immer stärker zunimmt. Bei 575 °C werden ca. 16 % des Wasserstoffs am Vanadiumpentoxid und ca. 12 % am Mischoxid umgesetzt.

Der theoretisch im Katalysator zur Verfügung stehende Gittersauerstoff ist bei beiden Katalysatoren in ähnlicher Menge vorhanden. Pro Gramm Katalysator liegen beim Vanadiumpentoxid 27,5 mmol atomarer Sauerstoff vor, beim Mo/V/W-Mischoxid 26 mmol. Daher sollte auch die Zahl der an der Katalysatoroberfläche zur Verfügung stehenden aktiven

8 Ergebnisse und Diskussion

Zentren ähnlich sein. Trotz dieser Voraussetzungen wird am Mischoxid weniger Wasserstoff umgesetzt. Für einen Einsatz des Katalysators zur Synthesegasreinigung ist daher die weitere Untersuchung des Mischoxides vorteilhafter.

Eine Erhöhung der Katalysatormasse führt, wie in Abbildung 8-10 zu erkennen ist, zu einer proportionalen Erhöhung des Umsatzes. So führt die Verdoppelung der Katalysatormasse auch zu einer Verdoppelung des Wasserstoffumsatzes. Dieser beträgt bei 575 °C und einer Katalysatorschüttung von 2 g 22 %. Die Elementbilanzen dieser Versuche betragen zwischen 92,5 und 101,5 % und können Abbildung 10-1 bis Abbildung 10-3 im Anhang entnommen werden.

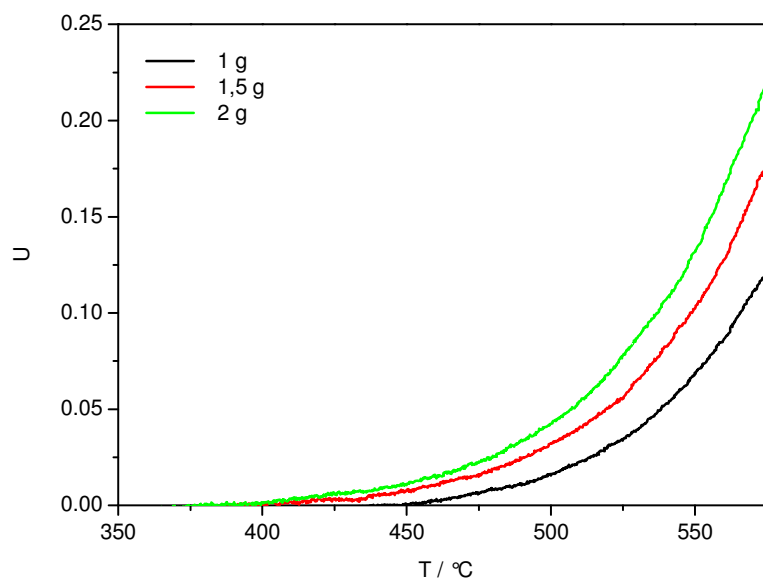


Abbildung 8-10: Umsatz von Wasserstoff in Abhängigkeit von der eingesetzten Katalysatormasse bei 1 g, 1,5 g und 2 g $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 6 % (L L^{-1}) H_2 , 3 % (L L^{-1}) O_2 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

Der Temperaturbereich, in dem eine katalytische Teeroxidation durchgeführt werden kann, ohne die Synthesegaszusammensetzung hinsichtlich der Wertkomponenten maßgeblich zu beeinträchtigen, muss daher auf Temperaturen unterhalb von 500 °C beschränkt werden. Der Wasserstoffgehalt im Synthesegas kann über die Wassergas-Shift-Reaktion beeinflusst werden, vgl. (Gl. 3-4), und muss darüber auch für die nachfolgende Synthese eingestellt werden. Jedoch führen eine solch drastische Verringerung des Wasserstoffgehaltes und eine zusätzliche Verringerung des CO-Gehaltes infolge der bei der Shift-Reaktion entstehenden CO_2 -Mengen zu einem deutlichen Energieverlust des Gases und somit zu einem ineffizienteren Gesamtprozess.

8 Ergebnisse und Diskussion

Einen Vergleich der in Abbildung 8-10 gezeigten transienten Experimente mit stationären Messungen im gleichen Temperaturbereich liefert Abbildung 8-11. Die unter stationären Bedingungen gemessenen Punkte liegen auf den mit konstanter Heizrate von 5 K min^{-1} aufgenommenen Linien. Daraus kann gefolgert werden, dass bei den gewählten transienten Versuchsbedingungen am Katalysator ein quasistationärer Zustand vorliegt.

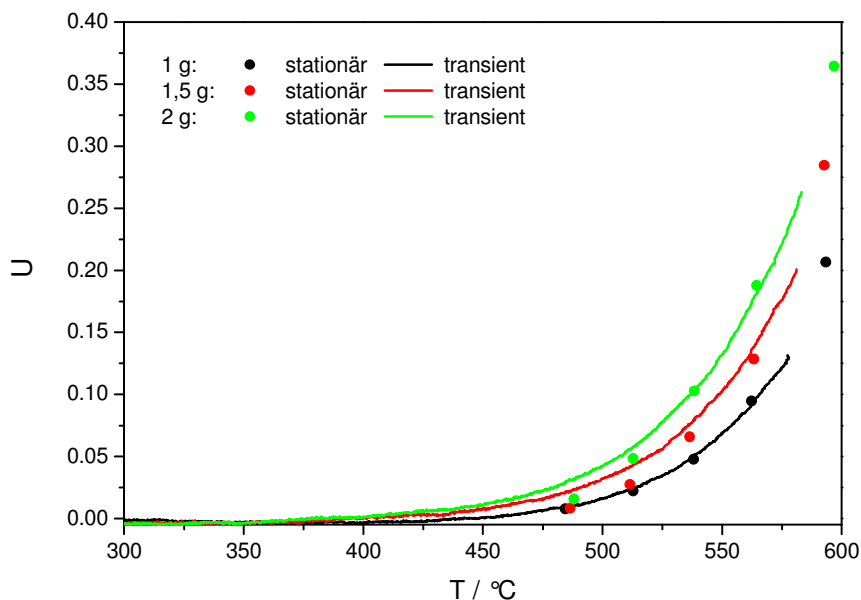


Abbildung 8-11: Vergleich der in Abbildung 8-10 gezeigten Messungen mit dem Umsatz von Wasserstoff bei stationärer Versuchsführung, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 6 % (L L^{-1}) H_2 , 3 % (L L^{-1}) O_2 in Argon.

Die durch die Oxidation von Wasserstoff entstehenden Sauerstoffleerstellen auf der Katalysatoroberfläche werden während des transienten Versuches hinreichend schnell wieder mit Sauerstoffatomen besetzt, um einen den stationären Experimenten entsprechenden Wasserstoffumsatz zu erzielen. Dieser Umstand weist darauf hin, dass keine Limitierung der Wasserstoffoxidation durch den Sauerstofftransport zur Katalysatoroberfläche, die dort erfolgende Dissoziation oder den an der Katalysatoroberfläche oder im Bulk stattfindenden Transport auftritt.

8 Ergebnisse und Diskussion

Eine Zusammenfassung der in Abbildung 8-9 bis Abbildung 8-11 gezeigten Ergebnisse erfolgt in Tabelle 8-2.

Tabelle 8-2: Zusammenfassung der in den Abbildung 8-9 bis Abbildung 8-11 dargestellten Umsätze (in %) der katalytischen Oxidation von Wasserstoff.

$T / ^\circ\text{C}$	V_2O_5	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$					
	1 g	1 g		1,5 g		2 g	
	transient	transient.	stationär.	transient	stationär.	transient	stationär
488	1,3	0,8	0,8	2	0,8	3	1,5
565	12	9	9	13	13	19	19
575	16	12	/	17,5	/	22	/
595	/	/	36	/	28	/	20

Der Einfluss des Volumenanteils an Wasserstoff im Reaktionsgas und des Wasserstoff:Sauerstoff-Verhältnisses auf den Wasserstoffumsatz wurde ebenfalls untersucht. Wie Abbildung 8-12 entnommen werden kann, zeigt sich außer bei der höchsten Temperatur von 590 °C kein Einfluss des Wasserstoffvolumenanteils oder des Wasserstoff:Sauerstoff-Verhältnisses auf den Umsatz. Es stellt sich heraus, dass bei 590 °C der höhere Sauerstoffvolumenanteil bzw. ein stöchiometrisches Wasserstoff:Sauerstoff-Verhältnis zu leicht erhöhten Umsätzen führen, da mit 6 % Wasserstoff und 3 % Sauerstoff ein Umsatz von 29 % erreicht wird, während mit 9 % H_2 und 3 % O_2 nur 26 % erreicht werden.

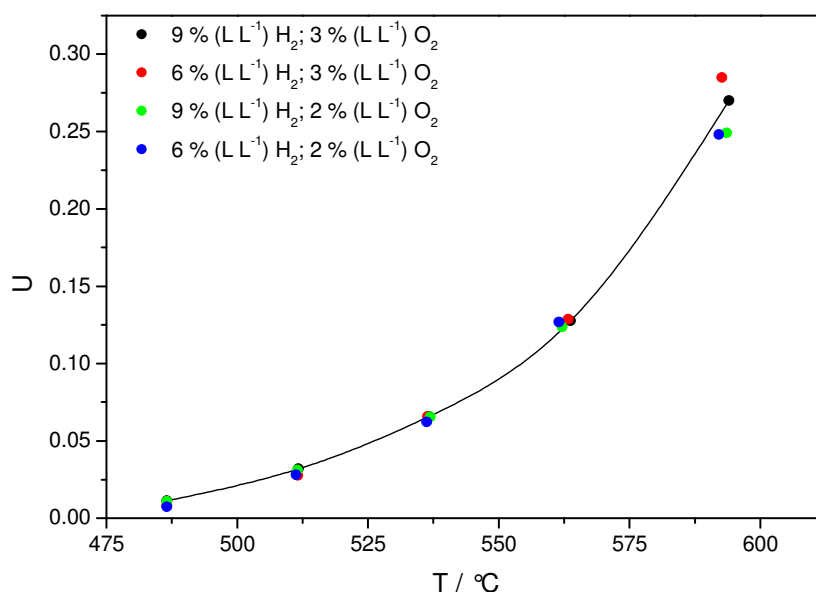
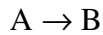


Abbildung 8-12: Umsatz von Wasserstoff bei stationärer Versuchsführung, 1,5 g Katalysator, Volumenstrom 100 ml min⁻¹, Inertgas Argon.

8 Ergebnisse und Diskussion

Die Annahme einer einfachen formalkinetischen Reaktion erster Ordnung eines Eduktes A (in diesem Falle Wasserstoff) zum Produkt B (Wasser)



liefert folgende Abhängigkeit der zum Zeitpunkt t vorliegenden Wasserstoffkonzentration c_{H_2} von der Eingangskonzentration $c_{H_2,0}$:

$$c_{H_2} = c_{H_2,0} \cdot e^{-k \cdot t} . \quad (\text{Gl. 8-28})$$

Umformen liefert folgende Gleichung:

$$\frac{c_{H_2}}{c_{H_2,0}} = e^{-k \cdot t} . \quad (\text{Gl. 8-29})$$

Eine Übertragung dieser nur für den diskontinuierlichen Rührkessel geltenden Gleichung auf den Strömungsrohrreaktor erfolgt durch die Einführung der Verweilzeit τ :

$$\frac{c_{H_2}}{c_{H_2,0}} = e^{-k \cdot \tau} . \quad (\text{Gl. 8-30})$$

Die Einführung des nach (Gl. 8-17) definierten Umsatzes führt zu folgenden Ausdruck:

$$U = 1 - \frac{c_{H_2}}{c_{H_2,0}} = 1 - e^{-k \cdot \tau} . \quad (\text{Gl. 8-31})$$

Bei konstanter Verweilzeit τ , die bei einer konstanten Temperatur und Katalysatormasse gegeben ist, ändert sich der rechte Teil der Gleichung nicht. Entsprechend ist in diesem Fall der resultierende Umsatz von der eingesetzten Anfangskonzentration an Wasserstoff unabhängig. Diese Beobachtung wurde auch in Abbildung 8-12 gemacht. Die Annahme einer Reaktionsordnung von eins bezüglich des Wasserstoffs erweist sich im betrachteten Temperatur- und Konzentrationsbereich daher als richtig.

8.2.7. Aktivierungsenergie der katalytischen Oxidation von Wasserstoff

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie dient der Einordnung der Aktivität des Mischoxid-Katalysators gegenüber den drei untersuchten Reduktionsmitteln Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Naphthalin. Der gewählte formalkinetischer Potenzansatz wurde global ausgewertet und dient einer ersten Abschätzung der Aktivierungsenergie. Eine detaillierte Betrachtung der Reaktionsnetzwerke bzw. der Einzelschritte, nach denen diese Reaktionen an der Katalysatoroberfläche ablaufen, erfolgt nicht. Die Beschreibung dieser Vorgänge ist

8 Ergebnisse und Diskussion

mathematisch wesentlich komplexer und dient nicht dem Ziel einer Einordnung der Aktivität gegenüber den untersuchten Molekülen.

Zunächst erfolgt eine Umrechnung der gemessenen Volumenanteile mittels des idealen Gasgesetzes nach (Gl. 8-32) in die entsprechenden Konzentrationen:

$$c_i = \frac{p \cdot \varphi_i}{R \cdot T}. \quad (\text{Gl. 8-32})$$

Die Stoffmengenbilanz des Reaktors beschreibt die zeitliche Änderung der Stoffmenge im Bilanzraum durch Konvektion, Diffusion und Reaktion:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\frac{\partial(u \cdot c_i)}{\partial x} + D \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \sum_j \nu_{ij} r_j(T). \quad (\text{Gl. 8-33})$$

Da stationäre Bedingungen gelten, der Diffusionsterm vernachlässigt werden kann und sich die Strömungsgeschwindigkeit bei konstanter Temperatur nicht ändert, vereinfacht sich (Gl. 8-33). Die Oxidation von Wasserstoff läuft über eine einzige Reaktion ab, somit ist $j = 1$. Mit diesen Annahmen und Vereinfachungen ergibt sich (Gl. 8-34):

$$0 = -u(T) \frac{dc_i(T)}{dx} + \nu_i r(T). \quad (\text{Gl. 8-34})$$

Für die Oxidation von Wasserstoff wird folgender formalkinetischer Ansatz gewählt:

$$r = k \cdot c_{H_2}^{m_{H_2}} \cdot c_{O_2}^{m_{O_2}}. \quad (\text{Gl. 8-35})$$

Bei Einsatz eines stöchiometrischen Verhältnisses der Edukte und der Annahme, dass

$$m_{H_2} = m_{O_2} = 1 \quad (\text{Gl. 8-36})$$

ist, folgt (Gl. 8-37):

$$r = k \cdot \frac{1}{2} \cdot c_{H_2}^2. \quad (\text{Gl. 8-37})$$

Die Verweilzeit τ wird über die Porosität ε und das Volumen V_{ges} der Katalysatorschüttung nach folgendem Ausdruck ermittelt:

$$\tau = \frac{\varepsilon \cdot V_{ges}}{\dot{V}}. \quad (\text{Gl. 8-38})$$

Das Gesamtvolumen der Katalysatorschüttung kann bestimmt werden durch die Höhe der Schüttung L und den Reaktorinnendurchmesser d_R :

$$V_{ges} = \frac{1}{4} \pi \cdot d_R^2 \cdot L. \quad (\text{Gl. 8-39})$$

8 Ergebnisse und Diskussion

Daraus folgt für die Verweilzeit mit

$$\dot{V} = \dot{V}_0 \cdot \frac{T}{T_0} \quad (\text{Gl. 8-40})$$

und Einsetzen in (Gl. 8-38)

$$\tau = \frac{\varepsilon \cdot \pi \cdot d^2 \cdot L \cdot T_0}{4 \cdot \dot{V}_0 \cdot T} . \quad (\text{Gl. 8-41}).$$

Durch Einsetzen von (Gl. 8-37) in Gleichung (Gl. 8-34) und der Einführung der Verweilzeit erhält man folgenden Ausdruck:

$$0 = -\frac{dc_{H_2}}{d\tau} - \frac{1}{2}k \cdot c_{H_2}^2 . \quad (\text{Gl. 8-42})$$

Die Lösung dieser Gleichung erfolgt mittels Trennung der Variablen:

$$\int_{c_{H_2, \text{ein}}}^{c_{H_2}} \frac{dc_{H_2}}{c_{H_2}^2} = -\frac{1}{2}k \int_0^\tau d\tau . \quad (\text{Gl. 8-43})$$

Nach der Integration ergibt sich folgender Ausdruck für k :

$$k = \frac{2}{\tau} \left(\frac{1}{c_{H_2}} - \frac{1}{c_{H_2, \text{ein}}} \right) . \quad (\text{Gl. 8-44})$$

Die Ermittlung der Aktivierungsenergie erfolgt nach der Arrhenius-Gleichung:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln k_0 . \quad (\text{Gl. 8-45})$$

Dabei werden die nach (Gl. 8-45) berechneten Werte unter der Annahme einer Porosität von $\varepsilon = 0,65$ und einer gemessenen Schüttungslänge von 2,3 cm bei 1 g, 3,45 cm bei 1,5 g und 4,6 cm bei 2 g Schüttungsmasse grafisch aufgetragen.

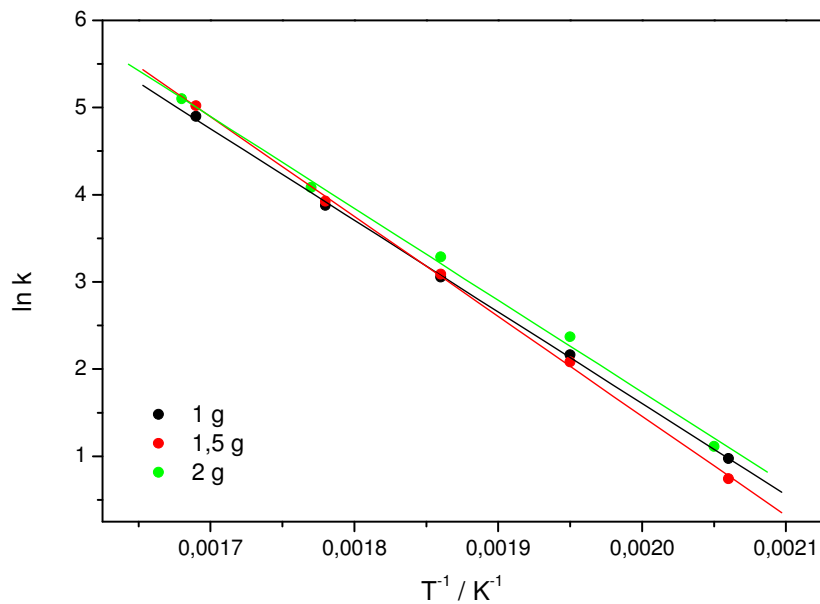


Abbildung 8-13: Arrhenius-Diagramm der katalytischen Oxidation von Wasserstoff an $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$, zu Grunde liegen die in Abbildung 8-11 aufgetragenen Messwerte.

Die Auftragung der auf diese Weise ermittelten Werte im Arrhenius-Diagramm in Abbildung 8-13 zeigt mit sehr guter Übereinstimmung einen linearen Verlauf für die drei eingesetzten unterschiedlichen Katalysatormassen und bestätigen damit die Annahme einer Reaktion zweiter Ordnung und der Reaktionsordnung von eins bezüglich beider Komponenten. In Tabelle 8-3 sind die mittels dieser Abbildung bestimmten präexponentiellen Faktoren und Aktivierungsenergien zusammengefasst.

Tabelle 8-3: Präexponentielle Faktoren und Aktivierungsenergie der katalytischen Oxidation von Wasserstoff am $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ -Mischoxid.

Katalysatormasse / g	$k_0 / \text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
1,0	$1,10 \cdot 10^8 \pm 0,012 \cdot 10^8$	$87,3 \pm 1,1$
1,5	$6,23 \cdot 10^8 \pm 0,081 \cdot 10^8$	$95,1 \pm 1,4$
2,0	$1,35 \cdot 10^8 \pm 0,040 \cdot 10^8$	$87,6 \pm 3,0$
Mittelwert	$2,91 \cdot 10^8$	90,0

8.2.8. Reaktionsverhalten bezüglich CO

Nach der Oxidation von Wasserstoff wird nun auch das Reaktionsverhalten des Katalysators bezüglich Kohlenmonoxid untersucht. Die Versuche wurden analog zu denen mit Wasserstoff durchgeführt. Es findet wiederum zunächst ein Vergleich des Mischoxides mit reinem

8 Ergebnisse und Diskussion

Vanadiumpentoxid statt. Wie in Abbildung 8-14 gezeigt, wird Kohlenmonoxid in Gegenwart von Sauerstoff sowohl am MoVW-Mischoxid als auch am Vanadiumpentoxid nur in geringem Maße oxidiert. So betrug die Oxidation am Mischoxid bei 580 °C nur ca. 2,3 % und die am Vanadiumpentoxid lag mit ca. 3,5 % um rund die Hälfte höher. Diese Tendenz ist in Übereinstimmung mit dem Verhalten bezüglich des Wasserstoffs, der ebenfalls durch Vanadiumpentoxid deutlich leichter als durch das Mischoxid katalytisch oxidiert wird.

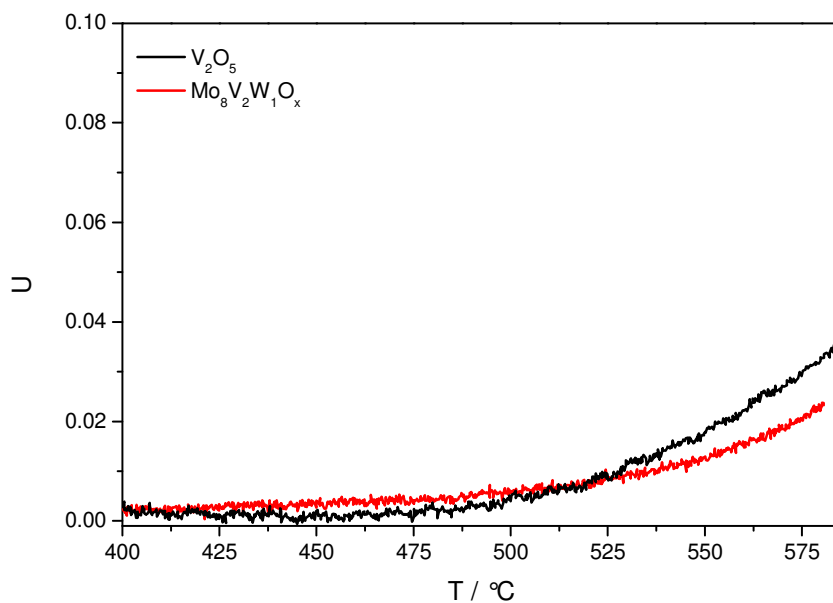


Abbildung 8-14: Vergleich der Umsätze von Kohlenmonoxid mit jeweils 1 g Mo₈V₂W₁O_x und V₂O₅, Volumenstrom 100 ml min⁻¹, 6 % (L L⁻¹) CO, 3 % (L L⁻¹) O₂ in Argon, Heizrate 5 K min⁻¹.

Einen Vergleich der Umsätze von Kohlenmonoxid bei einer Variation der Katalysatormasse zeigt Abbildung 8-15. So führt eine Erhöhung der Katalysatormasse zu einer bei niedrigerer Temperatur beginnenden Oxidation und zu einem Anstieg des Umsatzes.

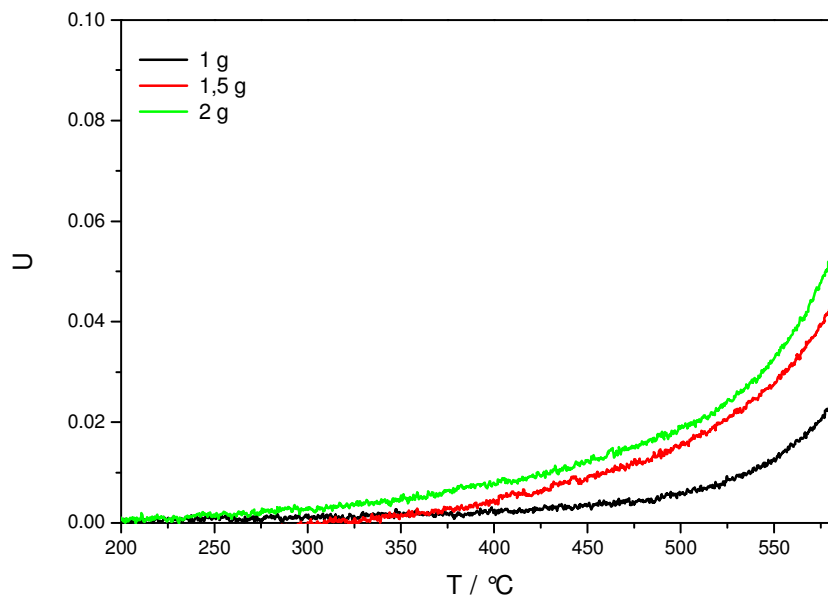


Abbildung 8-15: Umsatz von Kohlenmonoxid in Abhängigkeit von der eingesetzten Katalysatormasse bei 1 g, 1,5 g und 2 g $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 6 % CO, 3 % O_2 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

Während bei einer Katalysatorschüttung von 1 g ein merklicher Umsatz erst bei Temperaturen oberhalb von 400 °C erreicht wird, führt eine Erhöhung der Katalysatormasse auf 1,5 g zu einem Umsatz ab ca. 325 °C . Beim Einsatz einer Schüttung von 2 g wird schon bei Temperaturen ab 250 °C Kohlenmonoxid oxidiert.

Bei den in Abbildung 8-16 gezeigten stationären Versuchen zur katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid zeigt sich ein ähnliches Bild. Die Umsätze liegen bei 1 g und 1,5 g Katalysator etwas höher als bei den gleichen Temperaturen bei transientser Versuchsführung. So werden mit 1 g Katalysatorschüttung bei ca. 590 °C 4,5 % CO umgesetzt, beim Einsatz von 2 g Katalysator sind es bei dieser Temperatur bereits 7,75 %. Im Temperaturbereich bis 512 °C liegen die Umsätze unter 2 % und beim Einsatz von 1,5 g Katalysator höher als mit einer Schüttung von 2 g. Ursache hierfür könnten die geringen Umsätze und damit eine eingeschränkte Genauigkeit der Messung sein. Ein Umsatz von 0,5 % entspricht nur einem Volumenanteil von 300 ppm (L L^{-1}) CO_2 .

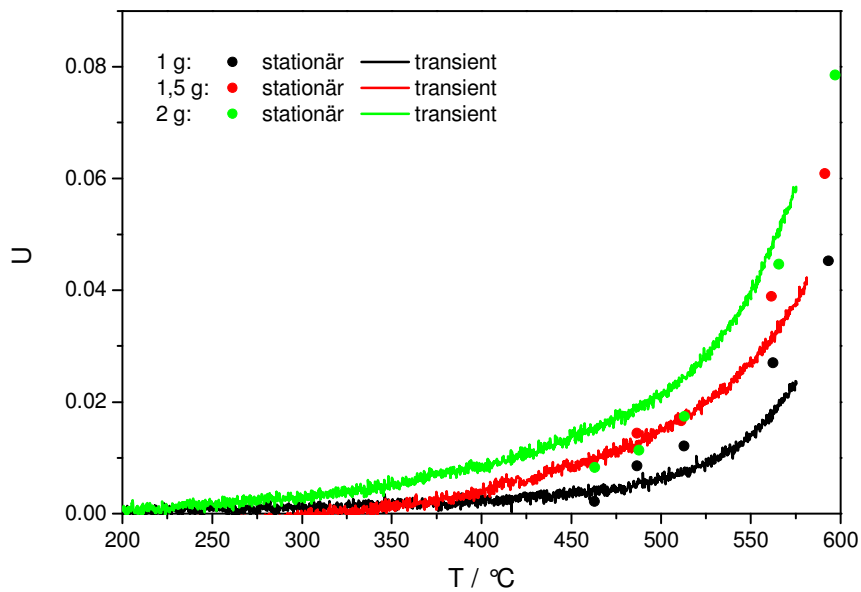


Abbildung 8-16: Vergleich der in Abbildung 8-15 gezeigten Messungen mit dem Umsatz von Kohlenmonoxid bei stationärer Versuchsführung, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , $6 \text{ } (\text{L L}^{-1})$ CO, $3 \text{ } (\text{L L}^{-1})$ O₂ in Argon.

Aufgrund der geringen Umsätze bis zu einer Temperatur von $512 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erweist sich dieser Temperaturbereich auch hinsichtlich der nicht erwünschten Oxidation von Kohlenmonoxid bei der selektiven Teeroxidation als geeignet. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse gibt Tabelle 8-4. Die Elementbilanzen von Kohlenstoff und Sauerstoff weisen im gesamten Temperaturbereich Werte zwischen 98 und 100,5 % auf und sind in Abbildung 10-4 - Abbildung 10-6 im Anhang dargestellt.

Tabelle 8-4: Zusammenfassung der in den Abbildung 8-14 bis Abbildung 8-16 dargestellten Umsätze (in %) der katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid.

$T / ^{\circ}\text{C}$	V_2O_5	$\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$					
	1 g	1 g		1,5 g		2 g	
	transient	transient	stationär	transient	stationär	transient	stationär
487	0,2	0,4	0,9	1,3	1,4	1,7	1,1
562	2,4	1,6	2,7	3,3	3,9	3,8	4,5
580	3,5	2,3	/	4,3	/	5,2	/
595	/	/	4,5	/	6,0	/	8,0

Die Variation der Sauerstoff- und der Kohlenmonoxidmenge bei stationärer Versuchsführung und einer Katalysatormasse von 1,5 g wird in Abbildung 8-17 gezeigt. So führt bei einem Volumenanteil von 6 % Kohlenmonoxid eine Verringerung des Sauerstoffvolumenanteils von 3 auf 2 % zu geringeren Umsätzen. Gleichzeitig führt bei einem Sauerstoffvolumenanteil von 3 % eine Verringerung des Kohlenmonoxidvolumenanteils von 6 auf 2,5 % zu höheren Umsätzen.

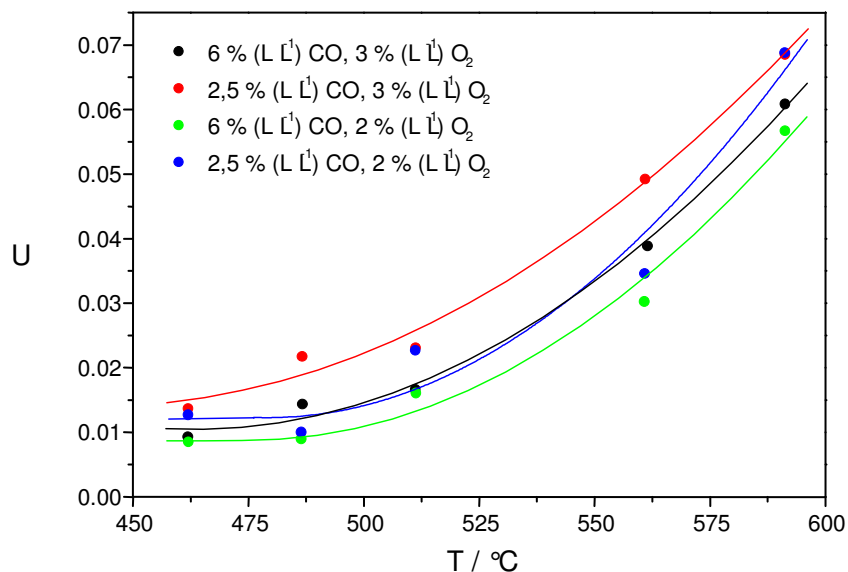


Abbildung 8-17: Umsatz von Kohlenmonoxid bei stationärer Versuchsführung, 1,5 g Katalysator, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , Inertgas Argon.

Ein hoher Umsatz des Kohlenmonoxids wird also durch einen hohen Sauerstoffvolumenanteil und ein hohes Sauerstoff:Kohlenmonoxid-Verhältnis begünstigt. Die Versuchsreihe mit einem Volumenanteil von 3 % Sauerstoff und 2,5 % Kohlenmonoxid bestätigt diesen Trend.

8.2.9. Aktivierungsenergie der katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie der katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid am $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ -Mischoxid erfolgte analog zu der in Abschnitt 8.2.7 beschriebenen Vorgehensweise für die Oxidation von Wasserstoff. Zunächst wurde als Reaktionsgeschwindigkeitsansatz ebenfalls ein Potenzansatz gewählt, bei dem die Reaktionsordnungen bezüglich beider Edukte mit eins angenommen. Die Auftragung im Arrhenius-Diagramm zeigt Abbildung 8-18. Die aus den Messwerten berechneten, über der Temperatur aufgetragenen, logarithmierten präexponentiellen Faktoren ergeben in dieser grafischen Darstellung keinen linearen Zusammenhang.

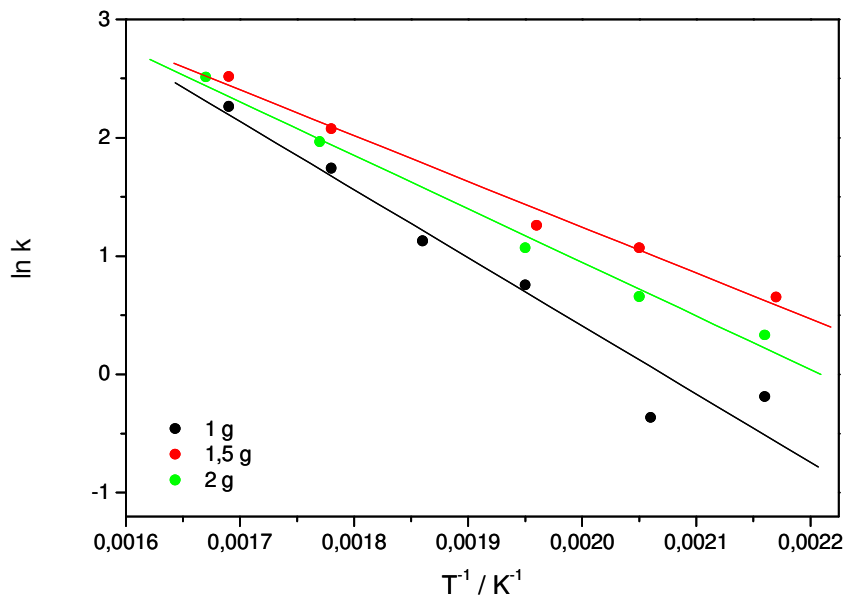


Abbildung 8-18: Arrhenius-Diagramm der katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid an $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$, zu Grunde liegen die in Abbildung 8-16 aufgetragenen Messwerte.

Die in Tabelle 8-5 zusammengefassten präexponentiellen Faktoren und Aktivierungsenergien weisen daher relativ hohe Abweichungen voneinander und auch relativ hohe Fehler auf. Daraus folgt, dass der gewählte Geschwindigkeitsansatz eher ungeeignet ist.

Tabelle 8-5: Präexponentielle Faktoren und Aktivierungsenergie der katalytischen Oxidation von Kohlenmonoxid am $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ -Mischoxid.

Katalysatormasse / g	$k_0 / \text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
1,0	$1,51 \cdot 10^5 \pm 0,017 \cdot 10^5$	$47,9 \pm 5,9$
1,5	$7,98 \cdot 10^3 \pm 0,44 \cdot 10^3$	$32,2 \pm 2,1$
2,0	$2,18 \cdot 10^4 \pm 0,11 \cdot 10^4$	$37,6 \pm 2,1$
Mittelwert	$6,03 \cdot 10^4$	39,3

Daher wird nun die getroffene Annahme, dass die Reaktionsordnungen bezüglich Kohlenmonoxid und Sauerstoff eins betragen, verworfen. Trotz der geringen Umsätze lassen sich in Abbildung 8-17 Tendenzen bezüglich des Einflusses der Konzentration der beiden Reaktionspartner auf den Umsatz erkennen. Daher werden diese Messungen auch für die folgenden Betrachtungen herangezogen.

8 Ergebnisse und Diskussion

Unter der Annahme eines idealen Rohrreaktors wird folgender Reaktionsgeschwindigkeitsansatz gewählt:

$$r = k \cdot c_{CO}^{m_{CO}} \cdot c_{O_2}^{m_{O_2}} . \quad (\text{Gl. 8-46})$$

Damit gilt für die Stoffmengenbilanz der Komponenten CO und O₂ (vgl. Gl. 8-34):

$$\frac{dc_{CO}}{d\tau} = -k \cdot c_{CO}^{m_{CO}} \cdot c_{O_2}^{m_{O_2}} \quad (\text{Gl. 8-47})$$

$$\frac{dc_{O_2}}{d\tau} = -\frac{1}{2} k \cdot c_{CO}^{m_{CO}} \cdot c_{O_2}^{m_{O_2}} . \quad (\text{Gl. 8-48})$$

Zusammen mit der Arrheniusgleichung

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (\text{Gl. 8-49})$$

stehen dann die vier Parameter E_a , k_0 , m_{CO} und m_{O_2} zur Verfügung, die in einer Modellierung angepasst werden können. Die Eingangskonzentrationen von CO und O₂, $c_{CO,0}$ und $c_{O_2,0}$, berechnen sich aus den gemessenen Volumenanteilen unter Verwendung des idealen Gasgesetzes:

$$c_i = \frac{p \cdot \varphi_i}{R \cdot T} \quad (\text{Gl. 8-32})$$

Die Verweilzeit berechnet sich unter Verwendung von (Gl. 8-41). Für die Abschätzung der im Reaktor vorliegenden Konzentrationen und damit auch den erzielten CO-Umsatz wird das Euler-Verfahren eingesetzt. Es ist das einfachste numerischen Einschrittverfahren zur Näherung von Anfangswertaufgaben bei gewöhnlichen Differentialgleichungen. Hierbei wird die Differentialgleichung durch einen sog. Polygonzug angenähert. Das betrachtete Intervall der X-Werte x_0 bis x wird dafür in n Schritte unterteilt. Der Y-Wert des folgenden Schrittes y_{n+1} wird immer aus dem vorhergehenden Wert y_n und der Steigung der betrachteten Funktion am vorhergehenden Punkt multipliziert mit der Schrittweite $\frac{dy}{dx} \cdot \Delta x$ berechnet. Diese

Vorgehensweise ist in Abbildung 8-19 grafisch dargestellt.

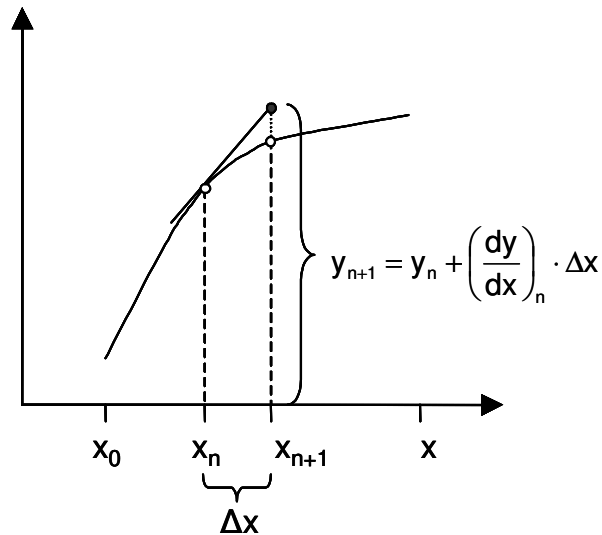


Abbildung 8-19: Vorgehensweise bei der Annäherung von Differentialgleichungen beim Euler-Verfahren.

Die Konzentration c_{CO} lässt sich mit (Gl. 8-50) abschätzen:

$$c_{CO,n+1} = c_{CO,n} + \frac{dc_{CO}}{d\tau} \cdot \Delta\tau. \quad (\text{Gl. 8-50})$$

Dies wird nun für jeden der 20 Messpunkte durchgeführt. Anschließend wird aus den modellierten Konzentrationen der Umsatz berechnet, mit dem gemessenen Umsatz verglichen und die Summe der Fehlerquadrate aller 20 Punkte gebildet. Diese Fehlerquadratsumme wird mit einem in Excel vorhandenen Solver minimiert und man erhält gleichzeitig sowohl die Reaktionsordnungen als auch die Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Faktor.

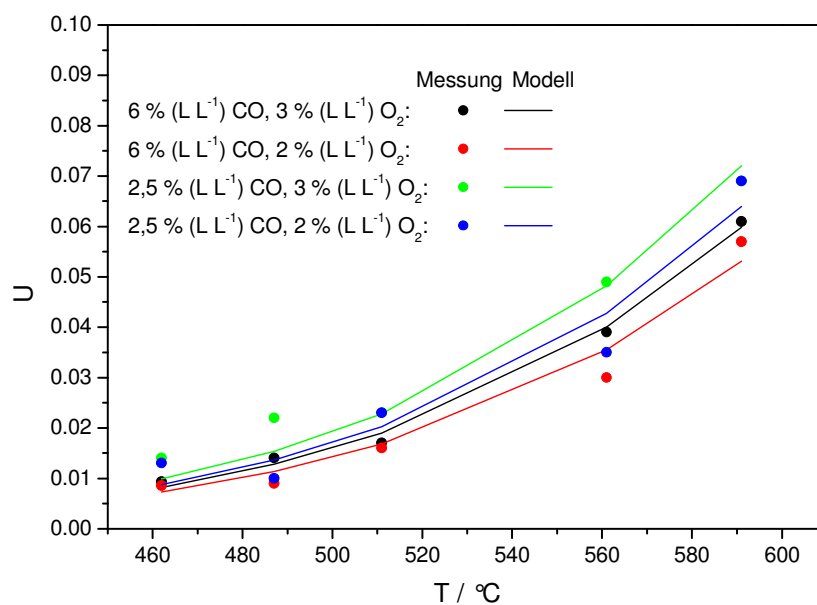


Abbildung 8-20: Vergleich der gemessenen Werte aus Abbildung 8-17 mit anhand der Simulation berechneten Umsätzen unter Annahme von $m_{CO} = 0,8$ und $m_{O_2} = 0,3$.

8 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 8-20 sind die mit dieser Methode gewonnenen Daten den Messdaten gegenüber gestellt. Es ergeben sich die in Tabelle 8-6 zusammengefassten Werte.

Tabelle 8-6: Aus der Simulation der stationär gemessenen Umsätze der katalytischen CO-Oxidation erhaltenen Werte.

Parameter	Wert
$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	85
$k_0 / \text{mol}^{-0.09} \text{m}^{0.27} \text{s}^{-1}$	$3,91 \cdot 10^4$
m_{CO}	0,8
m_{O_2}	0,3

Wird jeweils nur eine Reaktionsordnung optimiert und die andere auf den Wert eins gesetzt, werden die Ergebnisse nicht den beobachteten Trends entsprechend angenähert. So führt eine Reaktionsordnung von eins bezüglich Kohlenmonoxid dazu, dass die Umsätze bei gleicher Sauerstoffkonzentration den gleichen Wert erreichen müssen. In Abbildung 8-21 wird dies durch das Übereinanderliegen der simulierten Kurven für 6 % (L L^{-1}) und 3 % (L L^{-1}) bei gleicher Sauerstoffkonzentration deutlich.

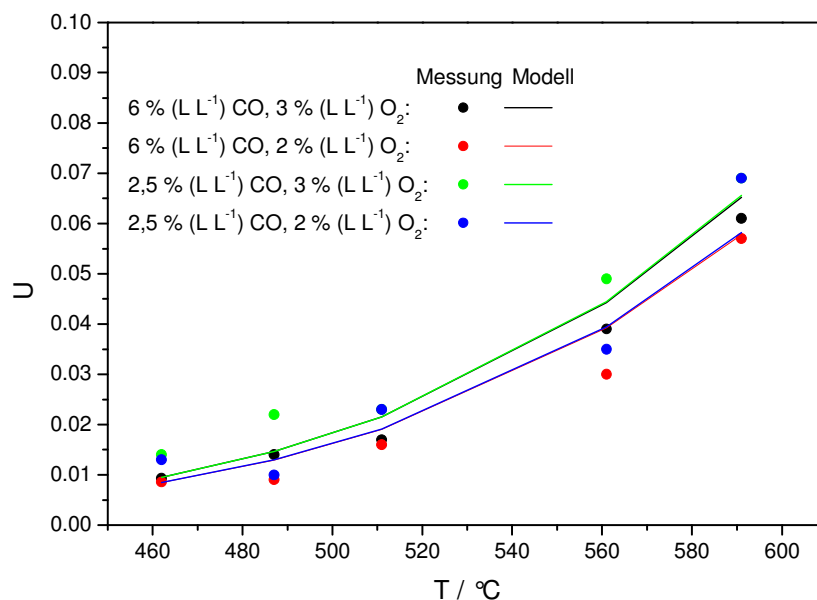


Abbildung 8-21: Vergleich der gemessenen Werte aus Abbildung 8-17 mit anhand der Simulation berechneten Umsätzen unter Annahme von $m_{\text{CO}} = 1$ und $m_{\text{O}_2} = 0,3$.

Die Annahme einer Reaktionsordnung von eins bezüglich Sauerstoff ist auch nicht zutreffend, wie der Abbildung 8-22 entnommen werden kann. Hier liegen zwar die modellierten

Kurvenverläufe aufgefächert vor, jedoch stimmt die Reihenfolge der Kurven nicht mit den gemessenen Werten überein. Die Annahme, dass beide Reaktionsordnungen verschieden von eins sind, ist deshalb zutreffend. Die mit dieser Methode gewonnenen Werte für Aktivierungsenergie und präexponentiellen Faktor sind daher auch als zuverlässiger einzuschätzen als die aus dem Reaktionsgeschwindigkeitsansatz bei Reaktionsordnungen von eins gewonnenen Daten.

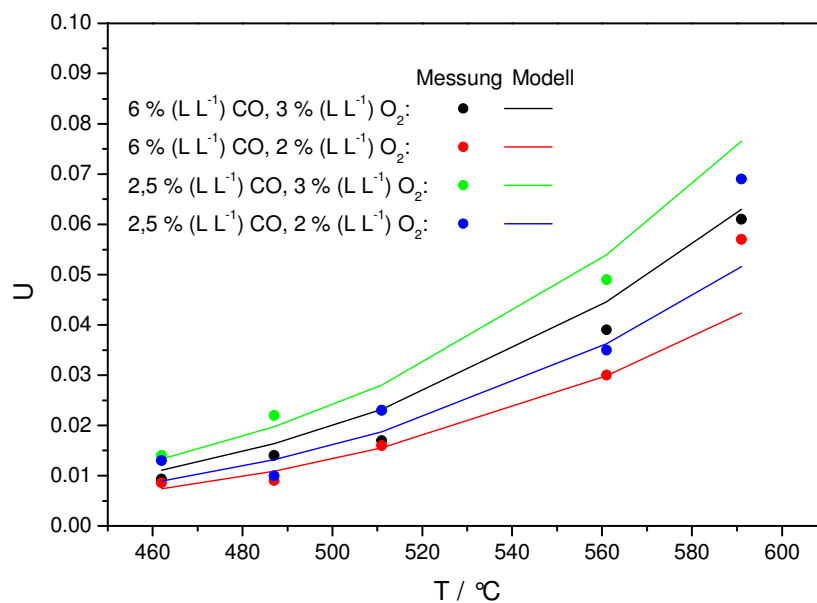


Abbildung 8-22: Vergleich der gemessenen Werte aus Abbildung 8-17 mit anhand der Simulation berechneten Umsätzen unter Annahme von $m_{\text{CO}} = 0,8$ und $m_{\text{O}_2} = 1$.

Die mittels dem Potenzansatz abgeschätzten gebrochenen Reaktionsordnungen (s. Tabelle 8-6) weisen darauf hin, dass die CO-Oxidation am Mischoxidkatalysator einen komplexen Mechanismus beinhaltet. Sicherlich hätte man weitere Reaktionsgeschwindigkeitsansätze prüfen können, für eine erste Einordnung bezüglich der Aktivierungsenergie der untersuchten Reaktionen (Oxidation von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Naphthalin) erwies sich der Ansatz nach (Gl. 8-46) für die CO-Oxidation jedoch als vollkommen ausreichend.

8.2.10. Reaktionsverhalten bezüglich C_{10}H_8

Die Untersuchung des Reaktionsverhaltens des agglomerierten Mischoxides hinsichtlich der katalytischen Oxidation von Naphthalin als Teermodellkomponente wurde analog zu den vorhergehenden Untersuchungen der Oxidation von Wasserstoff und Kohlenmonoxid durchgeführt.

8 Ergebnisse und Diskussion

Die Oxidation von Naphthalin verläuft jedoch nach einem deutlich komplexerem Reaktionsschema, das bereits in Abbildung 8-6 angedeutet wurde. So ist neben der Bildung der Totaloxidationsprodukte auch die Bildung von nur teilweise oxidierten Verbindungen wie Naphthochinon, Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid möglich, die wiederum weiterreagieren können.

Bereits das Einfahrverhalten des Katalysators macht deutliche Unterschiede bezüglich der gebildeten Produkte während der ersten und zweiten Reaktionsphase des Katalysators deutlich. Wie Abbildung 8-23 entnommen werden kann, erfolgt der Totalumsatz von Naphthalin in beiden Reaktionsphasen bei 410 °C. Das dabei entstehende Produktspektrum unterscheidet sich jedoch deutlich.

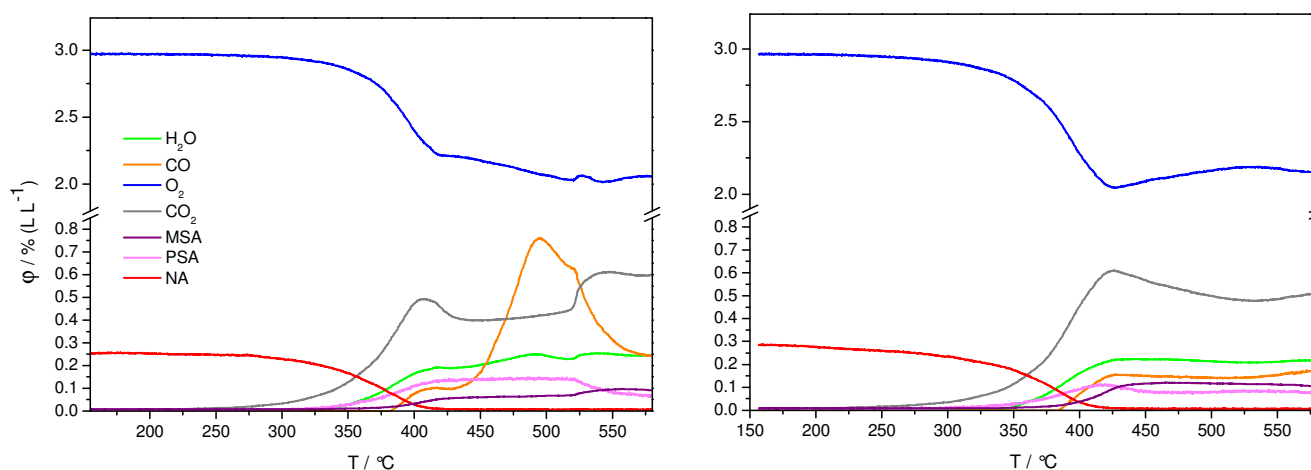


Abbildung 8-23: Reaktionsverlauf der katalytischen temperaturprogrammierten Reaktion von Naphthalin und Sauerstoff, erste (links) und zweite (rechts) Reaktionsphase einer zyklischen temperaturprogrammierten Reaktion, 1,5 g Katalysator, Volumenstrom 100 ml min⁻¹, 3 % (L L⁻¹) O₂, 0,25 % (L L⁻¹) C₁₀H₈ in Argon, Heizrate 5 K min⁻¹.

Während der ersten Reaktionsphase wird in hohem Maße Kohlenmonoxid gebildet, mit einem Maximum bei einem Volumenanteil von 0,75 % (L L⁻¹) bei 500 °C. Weiterhin entstehen neben CO₂, CO und H₂O auch PSA und MSA sowie im Bereich von 250 - 350 °C Naphthochinon, das nicht detektiert, aber mittels Kristallisation am Reaktorausgang und nach Lösung in Aceton bei einer anschließenden Untersuchung im GC-MS identifiziert werden konnte. Es wurde dabei sowohl anhand des Spektrums als auch anhand der Retentionszeit im Vergleich zu einer hergestellten Lösung von Naphthochinon in Aceton identifiziert (siehe Abbildung 10-15 - Abbildung 10-18 im Anhang).

Bei 520 °C erfolgt eine Verschiebung des Produktspektrums. Parallel zur Abnahme des Volumenanteils von PSA ist ein Ansteigen der MSA-Menge zu beobachten, was auf eine

Folgereaktion hindeutet. Gleichzeitig steigt die Produktion von Kohlendioxid und die Bildung von Kohlenmonoxid geht in starkem Maße zurück. Allerdings bleibt der Sauerstoffverbrauch nahezu konstant, was nicht auf einen weiterreichenden oxidativen Abbau des PSA hindeutet, sondern auf die thermische Zersetzung dieses Moleküls.

Eine genaue Zuordnung und Interpretation der beobachteten Phänomene ist nicht möglich und auch nicht erforderlich, da einerseits eine unvollständige Kalzinierung und daraus resultierende Umwandlungsvorgänge des Katalysators nicht ausgeschlossen werden können, andererseits das Verhalten des Katalysators in seinem stabilen aktivierten Zustand ab der zweiten Reaktionsphase für die Beurteilung der Eignung zur Teeroxidation von wesentlich höherem Interesse ist.

Bei Betrachtung der grafischen Darstellung der zweiten Reaktionsphase fällt eine Verschiebung des Maximums der PSA-Bildung auf. Dieses Maximum verlagert sich hin zu einer Temperatur von 415 °C. Gleichzeitig erreicht die Bildung von MSA ihr Maximum bei 450 °C und bleibt bis 530 °C annähernd konstant. Bei dieser Temperatur setzt bei beiden Molekülen eine Abnahme des Volumenanteils ein. Für eine Totaloxidation von MSA und PSA nehmen die Volumenanteile der Totaloxidationsprodukte und der Sauerstoffverbrauch jedoch nicht im stöchiometrisch zu erwartenden Maße zu. Dies deutet wiederum auf eine thermische Zersetzung oder Verkokung des Katalysators und nicht auf die katalytische Oxidation der beiden Säureanhydride hin.

Die in Abbildung 8-24 dargestellten Elementbilanzen der beiden in Abbildung 8-23 gezeigten Reaktionsphasen weisen bezüglich Wasserstoff und Kohlenstoff deutliche Defizite auf. So beträgt die Wiederfindungsrate von Kohlenstoff zwischen 450 °C und 560 °C in der zweiten Reaktionsphase nur 65 %, die von Wasserstoff sogar nur 45 %.

Diese Defizite lassen sich zunächst mit der nicht quantifizierbaren Bildung von Naphthochinon begründen. Aus eigenen Messungen ist jedoch bekannt, dass bei Temperaturen oberhalb von 350 °C diese Reaktion nicht mehr stattfindet, sondern eine Weiteroxidation zu PSA erfolgt. Diese Beobachtung wurde anhand von stationären Experimenten gemacht, bei denen die kristallisierbaren Produkte abgetrennt und anschließend nach der bereits beschriebenen Vorgehensweise mittels GC-MS untersucht wurden..

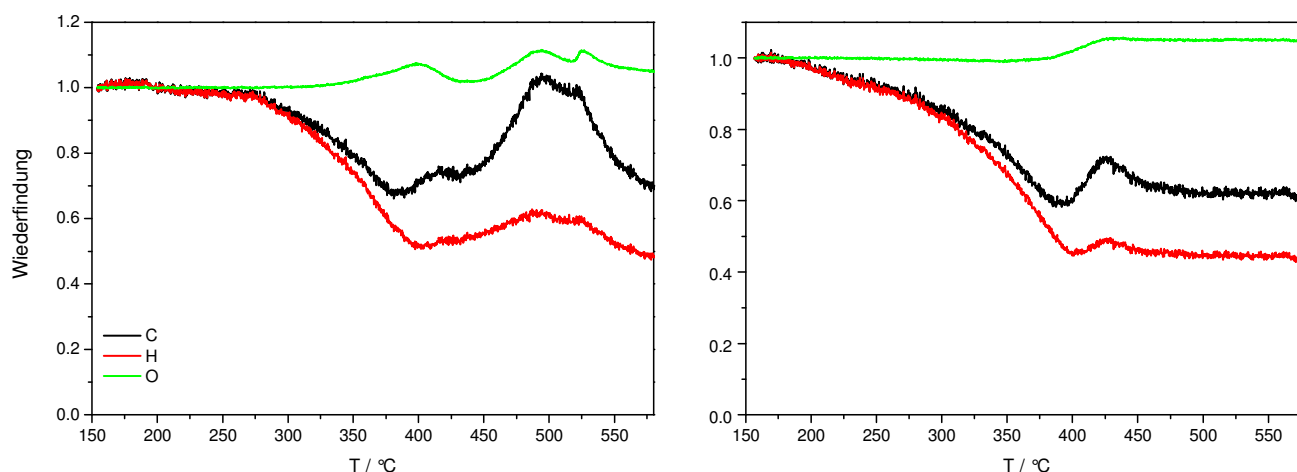


Abbildung 8-24: Elementbilanzen der in Abbildung 8-23 dargestellten Versuche.

Die in diesem und den folgenden Experimenten eingesetzten Naphthalinmengen sind mit einem Volumenanteil von 0,25 % (L L^{-1}) relativ gering. Eine Abweichung der Kalibrierung fällt besonders stark ins Gewicht, da Naphthalin zehn Kohlenstoffatome pro Molekül aufweist. Eine Abweichung der Kalibrierung von beispielsweise Kohlendioxid um den gleichen Faktor führt zu einem zehnfach kleineren Fehler in der Elementbilanz, zudem liegt Kohlendioxid in höherer Konzentration vor.

Da mit der zur Verfügung stehenden Apparatur eine direkte Kalibrierung des Massenspektrometers auf den im Gas enthaltenen Volumenanteil an PSA aufgrund des niedrigen Dampfdrucks dieser Substanz nicht möglich war, ist eine indirekte Methode zur Bestimmung des PSA-Gehaltes der Gasphase angewendet worden. Hierfür wurde eine Katalysatorschüttung in den Reaktor eingebracht und die Reaktionsbedingungen bei stationärer Betriebsweise so gewählt, dass das im Gasstrom enthaltene Naphthalin vollständig umgesetzt wird, gleichzeitig aber auch kein Naphthochinon mehr vorliegt. Dies ist bei einer Temperatur von 420 °C der Fall. MSA bleibt aufgrund seines hohen Dampfdruckes in der Gasphase. Nun konnte das während der Reaktion entstehende PSA in einem definierten Zeitintervall ausgefroren werden. Aus der gravimetrisch bestimmten mittleren PSA-Menge konnte der Volumenanteil in der Gasphase berechnet werden. Der PSA-Kalibrierfaktor wird nun an diesen Wert angepasst. Der Fehler dieser Kalibrierung ist jedoch im Vergleich zu den anderen Substanzen deutlich höher einzuschätzen.

Ursache für die geringe Wiederfindung der Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff kann auch eine Bildung von Koke-Ablagerungen sein. Eine anschließend durchgeführte temperaturprogrammierte Oxidation mit 10 % O_2 liefert jedoch keinen Hinweis darauf. Auch das

8 Ergebnisse und Diskussion

Rückwiegen des Katalysators zeigt keine Massenänderung. Diese könnte jedoch durch ein geringeres Gewicht der Schüttung infolge einer Änderung der Oxidationsstufen der Metallionen im Vergleich zum Ausgangszustand bei der Einwaage des Katalysators kompensiert werden. Dennoch sind diese und die im Folgenden diskutierten Messungen zum Vergleich untereinander geeignet.

Ein Vergleich der beiden Katalysatormaterialien V_2O_5 und $Mo_8V_2W_1O_x$ zeigt ein unterschiedliches Verhalten bezüglich der Naphthalinoxidation. Im oberen Teil der Abbildung 8-25 sind die Umsätze von Naphthalin und Sauerstoff dargestellt, die bei beiden Materialien einen ähnlichen aber hinsichtlich der Temperatur verschobenen Verlauf zeigen. So wird der Totalumsatz von Naphthalin mit Vanadiumpentoxid bereits bei 360 °C erreicht, am Mischoxid hingegen tritt er erst bei 420 °C ein. Der Sauerstoffumsatz erreicht bei beiden Katalysatoren nur Maximalwerte von gut 30 %. Betrachtet man die Ausbeuten von PSA und MSA, so stellt man beim Vanadiumpentoxid eine höhere Selektivität zu PSA mit einem Maximum bei 360 °C mit 55 % fest, während beim Mischoxid das Maximum bei Erreichen des Totalumsatzes bei 420 °C und 42 % liegt.

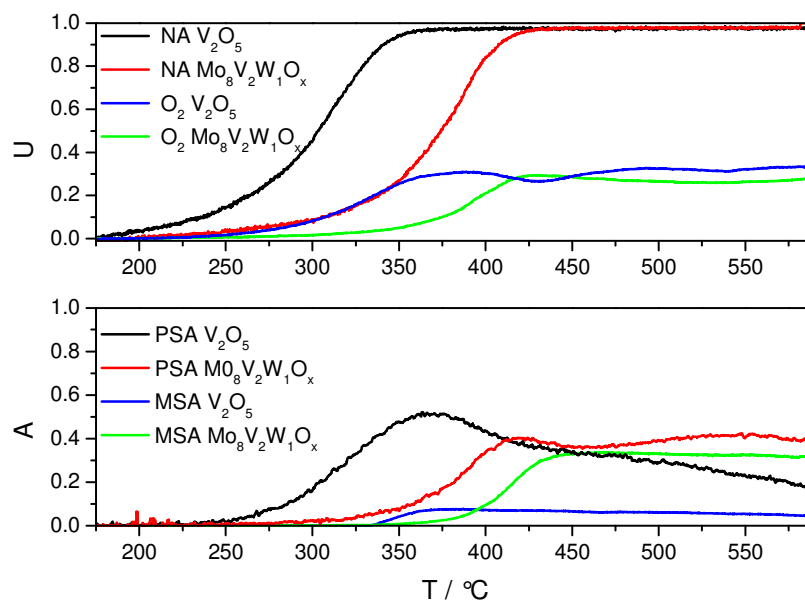


Abbildung 8-25: Vergleich der Umsätze von Naphthalin und der Ausbeuten an PSA und MSA bei der katalytischen temperaturprogrammierten Reaktion von Naphthalin und Sauerstoff an jeweils 1 g Katalysatorschüttung $Mo_8V_2W_1O_x$ und V_2O_5 , Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 3 % ($L L^{-1}$) O_2 , 0,25 % ($L L^{-1}$) $C_{10}H_8$ in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

Beim Vanadiumpentoxid nimmt die PSA-Ausbeute mit steigender Temperatur nach Erreichen des Maximums ab, bis bei 580 °C nur noch 20 % PSA-Ausbeute vorliegen. Beim Mischoxid

8 Ergebnisse und Diskussion

bleibt die PSA-Ausbeute nach Erreichen des Maximums auf ähnlich hohem Niveau bis zur Maximaltemperatur. Nach einer Verringerung bei 450 °C kommt es wieder zu einem moderaten Anstieg und erst ab 550 °C zu einer erneuten Abnahme. Die Ausbeute an MSA ist beim Mischoxid deutlich höher als bei Vanadiumpentoxid, wo MSA ab 330 °C gebildet wird, bei 360 °C mit einem Maximalwert von 10 % vorliegt und danach auf 5 % bei 580 °C abfällt. Beim Mischoxid wird das Maximum erst bei 450 °C mit 35 % erreicht und die Ausbeute nimmt nur schwach im Verlauf zu höheren Temperaturen ab.

Die Elementbilanzen des Versuches mit reinem Vanadiumpentoxid sind etwas schlechter als die des Mischoxides (s. Abbildung 10-7 und Abbildung 10-8 im Anhang). Das auch nach der Kalzinierung und Agglomerierung noch gelb vorliegende Oxid weist jedoch keine dunkle Verfärbung auf, die auf eine Verkokung hindeuten könnte. Daher kann die Bildung weiterer, nicht mit dem Massenspektrometer erfasster Produkte als Ursache nicht ausgeschlossen werden. Die Verwendung des Mischoxides scheint aufgrund der leicht besseren Elementbilanzen und der geringeren maximalen PSA-Bildung geeigneter. Außerdem liegt MSA, das ein kleineres Molekül mit vergleichsweise hohem Dampfdruck ist und nicht mehr den Teersubstanzen zugerechnet wird, in höherer Menge vor.

Eine Massenvariation des Mischoxides zeigt bei transientser Versuchsführung in Abbildung 8-26 jedoch keine deutlichen Veränderungen des Oxidationsverhaltens gegenüber Naphthalin. So führt eine Erhöhung der Masse von 1 g auf 1,5 g zwar zu einer Verringerung der Temperatur bei der Totalumsatz erreicht wird, von 420 auf 400 °C, eine weitere Erhöhung der Masse verringert diese Temperatur jedoch nicht mehr. Auch die Ausbeute an PSA lässt sich zwar senken, es liegt jedoch auch beim Einsatz von 2 g Katalysator bei 580 °C noch eine Ausbeute von 25 % vor.

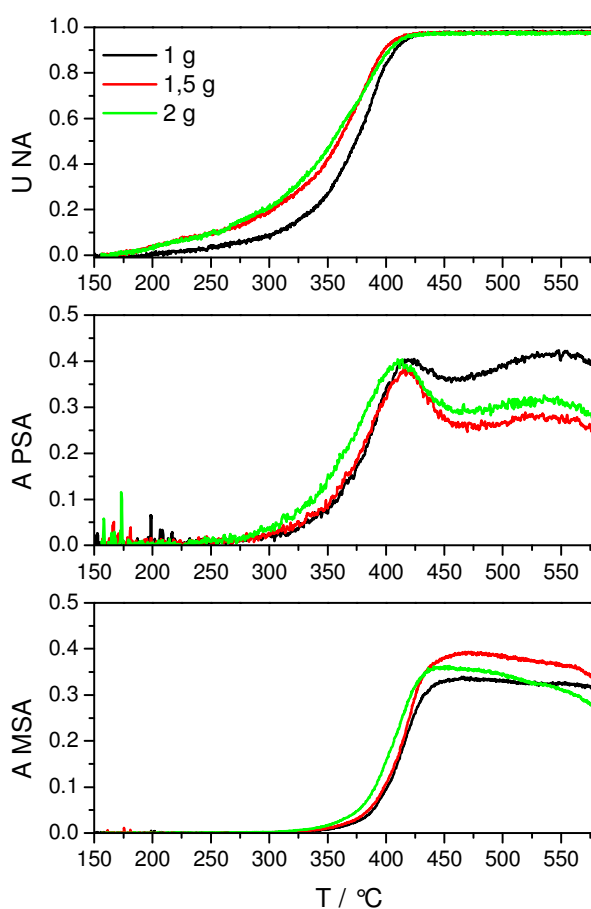


Abbildung 8-26: Umsatz von Naphthalin und Ausbeuten an PSA und MSA in Abhängigkeit von der Temperatur beim Einsatz verschiedener Katalysatorschüttungen und temperaturprogrammierter Reaktionsführung, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 3 % (L L^{-1}) O_2 , 0,25% (L L^{-1}) C_{10}H_8 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

Lediglich die Zersetzung des MSA verstärkt sich bei zunehmender Katalysatormasse und nach Erreichen des Maximums bei $425 - 450 ^\circ\text{C}$. Dieses Maximum verschiebt sich mit zunehmender Katalysatormasse zu niedrigeren Temperaturen hin. Gleichzeitig erfolgt beim Einsatz von 1,5 g Katalysator eine Zunahme an MSA und es wird im Vergleich zu 1 g Katalysatormasse weniger PSA gebildet. Dieser Verlauf der beiden Ausbeutekurven deutet auf eine Folgereaktion hin. MSA kann jedoch sowohl direkt aus Naphthalin als auch als Folgereaktion aus PSA gebildet werden. Sinngemäß gilt dies auch für PSA, dass wiederum aus Naphthalin direkt oder über Naphthochinon gebildet werden kann.

Die Kohlenstoffbilanzen der drei in Abbildung 8-26 gezeigten Versuche sind in Abbildung 8-27 dargestellt. Alle drei Kurven durchlaufen mit steigender Temperatur zunächst eine Abnahme der Wiederfindungsrate mit einem Minimum, das sich mit steigender Katalysatormasse von $375 ^\circ\text{C}$ (1 g) zu $350 ^\circ\text{C}$ (1,5 g) und schließlich zu $325 ^\circ\text{C}$ beim Einsatz

8 Ergebnisse und Diskussion

von 2 g Katalysator verlagert. Anschließend erfolgt wieder ein Anstieg der Wiederfindungsrate auf ein Maximum und schließlich verläuft die Kurve nahezu linear bzw. steigt wieder leicht an im Falle von 1 g Katalysatorschüttung.

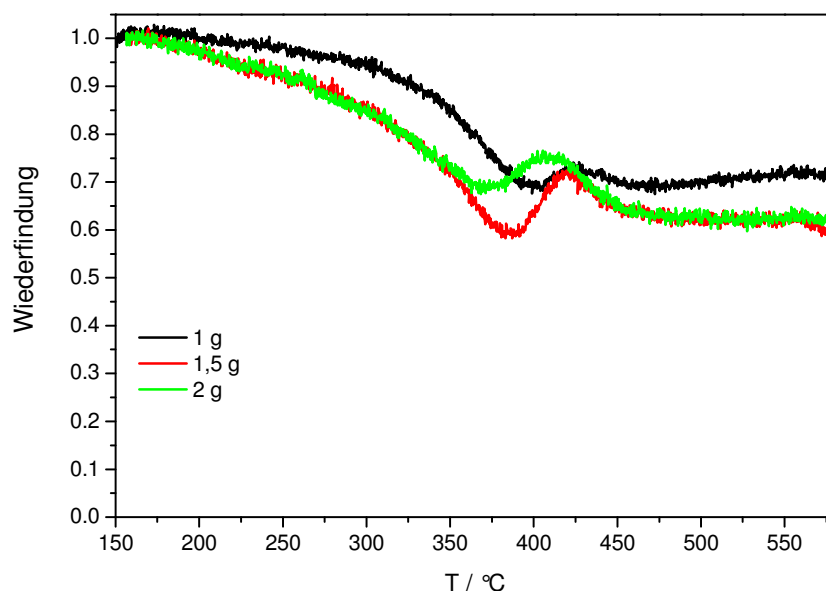


Abbildung 8-27: Kohlenstoffbilanzen nach (Gl. 8-25) auf Basis der Volumenanteile von $C_{10}H_8$, PSA, MSA, CO, und CO_2 der drei in Abbildung 8-26 dargestellten Versuche.

Das Durchlaufen eines Minimums und anschließend eines Maximums deutet zunächst auf einen Adsorptionsvorgang hin, der eine spätere Desorption bei höherer Temperatur zur Folge hat. Eine wahrscheinlichere Erklärung ist jedoch die Folgereaktion von Naphthochinon zu PSA, da das Naphthochinon in der Bilanz nicht berücksichtigt wird, im Bereich ab 350 °C jedoch nicht mehr im Abgas gefunden wurde und damit weiter zu PSA reagiert sein könnte.

Aufgrund der schlechten Elementbilanzen der transienten Versuche, die nicht zuletzt auch durch das Verweilzeitverhalten des Spektrometers verursacht werden können, wurden stationäre Experimente zur Ermittlung des Aktivitäts- und Selektivitätsverhaltens des Mischoxidkatalysators durchgeführt. Wie aus dem oberen Teil der Abbildung 8-28 ersichtlich ist, wird auch bei stationärer Versuchsführung bei 410 °C der Totalumsatz von Naphthalin erreicht.

Die Selektivität zu PSA erreicht bei 1 g Katalysator und 360 °C ihr Maximum. Sie durchläuft bei allen drei Massen bei dieser Temperatur ein Maximum und nimmt mit steigender Temperatur wieder ab. Ab dem Erreichen des Totalumsatzes bei 400 °C nehmen Ausbeute und Selektivität der Produkte die gleichen Werte an. So verläuft die Ausbeute an bzw.

8 Ergebnisse und Diskussion

Selektivität zu PSA, wie im mittleren Diagramm dargestellt, im Temperaturbereich von 410 - 510 °C nahezu konstant und nimmt nur mit Erhöhung der Katalysatormasse geringfügig ab. So liegt sie beim Einsatz von 1 g Katalysator bei 50 %, während sie bei 2 g bei 40 % liegt. Oberhalb von 510 °C kann eine deutliche Abnahme der Selektivität beobachtet werden. Sie liegt mit 2 g Katalysator bei 585 °C nur noch bei 20 %.

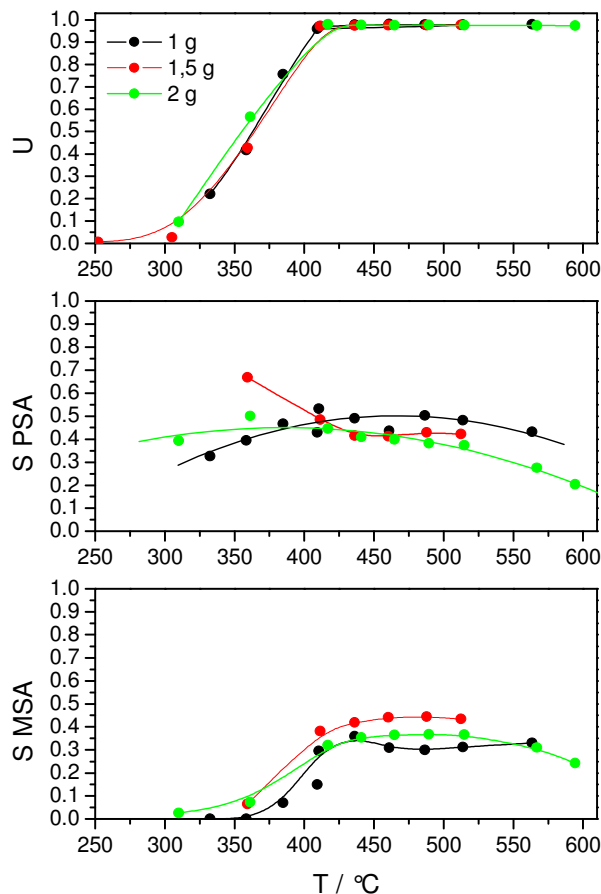


Abbildung 8-28: Umsatz von Naphthalin und Ausbeuten an PSA und MSA in Abhängigkeit von der Temperatur beim Einsatz verschiedener Katalysatorschüttungen und stationärer Reaktionsführung, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 3 % (L L^{-1}) O_2 , 0,25 % (L L^{-1}) C_{10}H_8 in Argon.

Die Bildung von MSA unterscheidet sich signifikant von der von PSA. MSA wird mit 1,5 g Katalysator mit der höchsten Selektivität gebildet. Möglicherweise ist eine Folgereaktion der MSA-Bildung aus PSA die Ursache dafür. So wird MSA erst in größerem Maße ab 410 °C gebildet, wenn PSA bereits mit maximaler Selektivität vorliegt bzw. dessen Selektivität bereits wieder leicht rückgängig ist. Weiterhin setzt auch beim MSA eine Zersetzungsreaktion bei hohen Temperaturen ein. Eine Zunahme der Totaloxidaionsprodukte CO_2 , CO und H_2O konnte nicht in dem Maße beobachtet werden, wie sie theoretisch bei einer stöchiometrischen

8 Ergebnisse und Diskussion

Oxidation der beiden Säureanhydride auftreten müsste, sondern nur in deutlich geringerem Umfang.

Es stellt sich nun die Frage, inwieweit die Sauerstoffkonzentration eine Auswirkung auf die Oxidation von Naphthalin bzw. deren Produktspektrum hat. Wie Abbildung 8-29 entnommen werden kann, hat bei stationärer Versuchsführung die Erhöhung des Sauerstoffvolumenanteils von 3 auf 10 % nur geringe Auswirkungen auf das Oxidationsverhalten des Katalysators. So ist dabei eine leicht erhöhte Selektivität zu PSA und außerdem ein höherer Teilumsatz bei 360 °C im Vergleich zu stöchiometrischer Sauerstoffzugabe festzustellen.

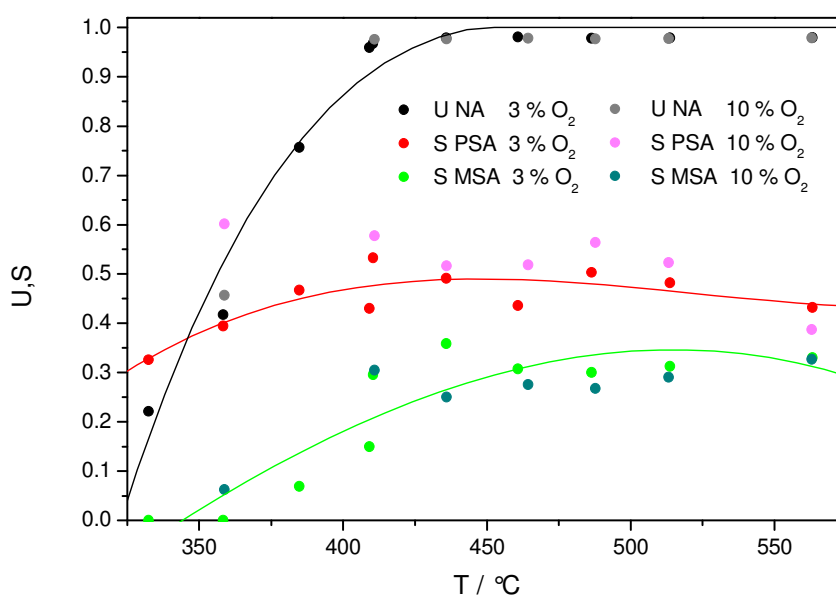


Abbildung 8-29: Variation des Sauerstoffvolumenanteils bei der katalytischen temperaturprogrammierten Reaktion von Naphthalin und Sauerstoff beim Einsatz von 1 g Katalysator, Volumenstrom 100 ml min⁻¹, 3 % (L L⁻¹) bzw. 10 % (L L⁻¹), 0,25 % (L L⁻¹) C₁₀H₈ in Argon.

Der Totalumsatz wird bei beiden Messreihen bei 410 °C erreicht. Die Zugabe von Sauerstoff mit deutlichem Überschuss führt nicht zu einer Verbesserung dahingehend, dass die unselektive Totaloxidation oder eine vermehrte Weiterreaktion zu kleineren Abbauprodukten stattfindet. Ursache dafür kann sein, dass PSA - und analog auch MSA - leicht von der Katalysatoroberfläche desorbieren kann und anschließend stabil in der Gasphase vorliegt, bis bei hohen Temperaturen eine Zersetzung ohne den stöchiometrisch einer Oxidation entsprechenden Sauerstoffverbrauch eintritt.

Da keine Verschiebung des Totalumsatzes von Naphthalin stattfindet und auch keine Veränderung der Selektivitäten bezüglich PSA und MSA auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass die Reoxidation der infolge einer Reaktion reduzierten Aktivzentren des

Katalysators für die Kinetik dieser Reaktion keine maßgebliche Rolle spielt. Wäre dies der Fall, so würde eine durch die geringe Sauerstoffkonzentration unvollständig ablaufende Reoxidation durch die Erhöhung des Sauerstoffanteils verbessert und würde zu einem unterschiedlichen Produktspektrum beider Messungen führen.

8.2.11. Aktivierungsenergie der katalytischen Oxidation von Naphthalin

Da die Bestimmung der Aktivierungsenergie der katalysierten Oxidation von Naphthalin zur Abschätzung der Aktivität des Katalysators bezüglich dieser Reaktion dient, wird ein einfacher formalkinetischer Ansatz für eine Reaktion erster Ordnung nach folgender Gleichung (Gl. 8-51) angenommen:

$$r = k \cdot c_{C_{10}H_8} \quad (\text{Gl. 8-51})$$

Daraus ergibt sich nach Einsetzen in die Stoffmengenbilanz (Gl. 8-34), Trennung der Variablen und Integration folgender Ausdruck nach (Gl. 8-52) für k :

$$k = - \frac{\ln(c_{C_{10}H_8}) - \ln(c_{C_{10}H_8,0})}{\tau} \quad (\text{Gl. 8-52})$$

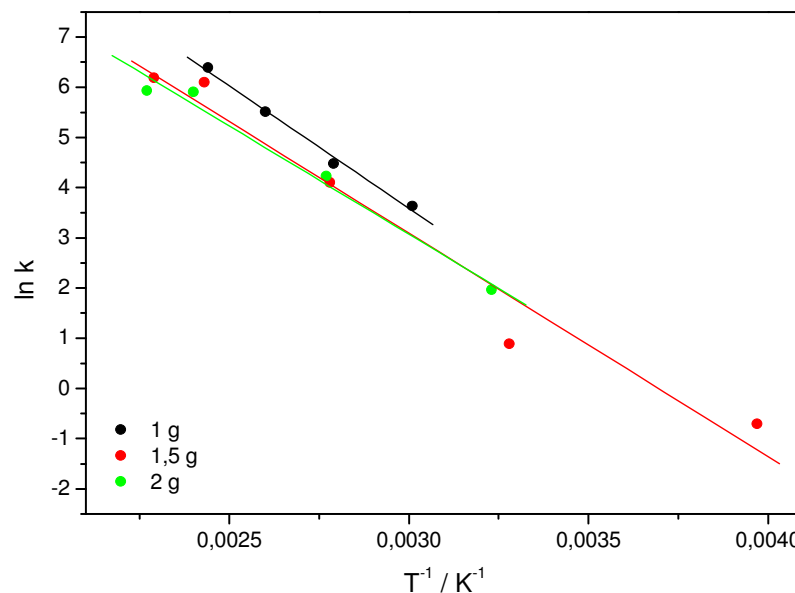


Abbildung 8-30: Arrhenius-Diagramm der katalytischen Oxidation von Naphthalin an $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$, zu Grunde liegen die in Abbildung 8-28 aufgetragenen Messwerte.

Die anhand der Geradengleichungen berechneten Aktivierungsenergien und präexponentiellen Faktoren sind in Tabelle 8-7 aufgeführt.

8 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 8-7: Präexponentielle Faktoren und Aktivierungsenergie der katalytischen Oxidation von Naphthalin am $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ -Mischoxid.

Katalysatormasse / g	$k_0 / (\text{dm})^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$
1,0	$1,36 \cdot 10^6 \pm 0,061 \cdot 10^6$	$40,5 \pm 2,5$
1,5	$2,29 \cdot 10^5 \pm 0,21 \cdot 10^5$	$37,0 \pm 4,2$
2,0	$1,48 \cdot 10^5 \pm 0,10 \cdot 10^5$	$35,8 \pm 3,4$
Mittelwert	$5,79 \cdot 10^5$	37,8

Aufgrund der relativ niedrigen Werte, die für die Aktivierungsenergie erhalten werden und der niedrigen Eduktkonzentration des Naphthalins wird abgeschätzt, inwieweit die Temperaturabhängigkeit der Reaktion durch Stofftransport beeinflusst wird. Diese Abschätzung ist notwendig, da bei einer Stofftransportlimitierung der Reaktion eine deutlich verringerte Aktivierungsenergie bestimmt wird.

Unter der Annahme eines nichtporösen Katalysators gilt bei einem System im stationären Zustand, dass die Geschwindigkeit der Abreaktion einer Komponente (hier: Naphthalin) und die Geschwindigkeit ihres Überganges aus der Gasphase durch die Grenzschicht an die Katalysatoroberfläche gleich sind:

$$r_{\text{eff}} = k_g a (c_{\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{g}} - c_{\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{s}}) \quad (\text{Gl. 8-53})$$

mit: k_g = Stofftransportkoeffizient in der Gasphase / m s^{-1}

a = relative Katalysatoroberfläche / m^{-1}

$c_{\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{g}}$ = Naphthalinkonzentration in der Gasphase / mol m^{-3}

$c_{\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{s}}$ = Naphthalinkonzentration auf der Katalysatoroberfläche / mol m^{-3}

In dieser Gleichung ist r_{eff} die beobachtete effektive Reaktionsgeschwindigkeit, die der Konzentration $c_{\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{g}}$ in der Gasphase zugeordnet werden kann. Mit dem hier verwendeten Potenzansatz erster Ordnung gilt dann für r_{eff} :

$$r_{\text{eff}} = k_{\text{eff}} \cdot c_{\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{g}} \quad (\text{Gl. 8-54})$$

Für die auf der Oberfläche ablaufende katalytische Reaktion gilt mit der an der Oberfläche vorliegenden Konzentration $c_{\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{s}}$ entsprechend:

$$r_s = k_s \cdot c_{\text{C}_{10}\text{H}_8, \text{s}} \quad (\text{Gl. 8-55})$$

8 Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktionsgeschwindigkeit r_s ist dabei auf die Katalysatoroberfläche a bezogen. Im stationären Zustand gilt:

$$r_{eff} = r_s \cdot a$$
$$k_g a (c_{C_{10}H_8,g} - c_{C_{10}H_8,s}) = k_s \cdot a \cdot c_{C_{10}H_8,s} \quad (\text{Gl. 8-56})$$

Mit $k_s \cdot a = k$ lässt sich $c_{C_{10}H_8,s}$ bestimmen zu:

$$c_{C_{10}H_8,s} = \frac{c_{C_{10}H_8,g}}{1 + k/k_g a} \quad (\text{Gl. 8-57})$$

Aus

$$k_{eff} \cdot c_{C_{10}H_8,g} = k \cdot c_{C_{10}H_8,s} \quad (\text{Gl. 8-58})$$

folgt:

$$k = \frac{k_{eff}}{1 - k_{eff}/k_g a} \quad (\text{Gl. 8-59})$$

Da k_{eff} aus den Messwerten ermittelt wurde, muss nun $k_g a$ bestimmt werden. Dies kann über die Bestimmung der Sherwood-Zahl Sh erfolgen. Es sei hier nur die Beziehung für die Sherwood-Zahl dargestellt. Die Ermittlung dieser dimensionslosen Kennzahl sowie die Abschätzung und Berechnung der dafür notwendigen Größen befindet sich im Anhang F.

$$Sh = \frac{k_g \cdot d_p}{D_{Ar,C_{10}H_8}} \quad (\text{Gl. 8-60})$$

mit: d_p = Partikeldurchmesser / m

$D_{Ar,C_{10}H_8}$ = Diffusionskoeffizient / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

Unter Annahme eines mittleren Partikeldurchmessers von 200 μm ergibt sich hiermit bei einer Temperatur von 250 °C ein k_g von 0,12 m s^{-1} .

Für $k_{eff} = 0,642 \text{ s}^{-1}$ (252 °C, 1,5 g Schüttung) folgt hiermit aus (Gl. 8-59):

$$k = 0,64 \text{ s}^{-1}.$$

Bei diesen Temperaturen sollte also keine Beeinflussung durch Stofftransport vorliegen.

Für $k_{eff} = 489 \text{ s}^{-1}$ (441 °C, 2 g Schüttung) folgt:

$$k = 55 \text{ s}^{-1}.$$

Es könnte folglich nur bei höheren Temperaturen eine Beeinträchtigung durch Stofftransport vorliegen. Die im Arrhenius-Diagramm bestimmte Aktivierungsenergie wird dadurch jedoch nur in vernachlässigbarem Maße beeinflusst. Die dafür benutzte Steigung aus der resultierenden Geraden einer logarithmische Auftragung der k -Werte ändert sich durch den korrigierten k -Wert bei der Temperatur von 441 °C kaum.

8.2.12. Einfluss von Wasser auf die katalytische Oxidation von Naphthalin

Da an Mischoxidkatalysatoren durch die Zugabe von Wasser in das Reaktionsgas Umsatz und Selektivität beeinflusst werden kann, wird nun der Einfluss von Wasser im Reaktionsgas auf die katalytische Naphthalinoxidation untersucht. Es zeigt sich bei der Zugabe von 5 % H₂O in Abbildung 8-31, dass die Zufuhr von Wasser nicht zu wesentlichen Änderungen im Produktspektrum führt, jedoch einige Verschiebungen der Umsatzkurve bezüglich der Temperatur hervorruft, bei denen die Produkte gebildet werden. So wird der Totalumsatz des Naphthalins ca. 10 °C früher erreicht.

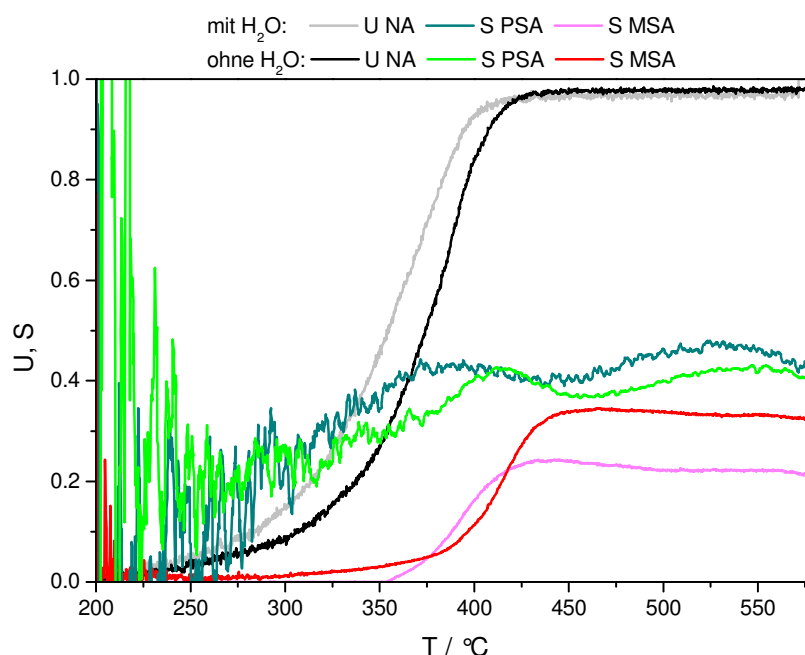


Abbildung 8-31: Vergleich der Umsätze von Naphthalin und der Selektivitäten bezüglich PSA und MSA bei der katalytischen temperaturprogrammierten Reaktion von Naphthalin und Sauerstoff an 1 g Katalysatorschüttung Mo₈V₂W₁O_x, Volumenstrom jeweils 100 ml min⁻¹, 3 % (L L⁻¹) O₂, 0,25 % (L L⁻¹) C₁₀H₈, bei Zugabe von Wasser 5 % H₂O (L L⁻¹) in Argon, Heizrate 5 K min⁻¹.

Dem Anschein nach begünstigt also Wasser die Umsetzung des Naphthalins. Ursache hierfür kann sein, dass bei der Untersuchung von Molybdän-Vanadium-Mischoxiden in Gegenwart

von Wasser bei einer Vielzahl von Oxidationsreaktionen eine verbesserte Reoxidation des Katalysators beobachtet wurde ^[Feh-2000]. Diese verbesserte Reoxidation führt damit zu einer niedrigeren benötigten Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion und so zu einer Verlagerung zu geringeren Temperaturen hin.

Ebenso verlagert sich die in ihrer Form und Höhe gleich bleibende Selektivitätskurve bezüglich PSA um ca. 20 °C zu niedrigeren Temperaturen. Die deutlichste Änderung ergibt sich für die Selektivität zu MSA. Sie liegt mit einem ebenfalls um ca. 20 °C zu niedrigeren Temperaturen verschobenen Verlauf um ca. ein Drittel niedriger als bei wasserfreiem Reaktionsgas. Die gemessenen Mengen an CO₂ und CO sowie Wasser, das zusätzlich zum in das Reaktionsgas eindosierten Wasser durch die Reaktion entsteht, vergrößern sich nicht. Da in der Massenbilanz des Versuches mit Wasser (vgl. Abbildung 10-9 im Anhang) 5 % mehr Kohlenstoff als beim Versuch ohne Wasser in Abbildung 10-7 fehlen, kann hier auf eine Adsorption des MSAs geschlossen werden.

8.2.13. Reaktionsverhalten bezüglich MSA

Es wurde zusätzlich eine Untersuchung des Reaktionsverhaltens bezüglich MSA durchgeführt, um Informationen über die bei der Oxidation von Naphthalin entstehenden teiloxidierten Produkte zu erhalten. MSA wurde ausgewählt, da diese Substanz, ebenso wie Naphthalin, mit dem in Abschnitt 6.4.2 beschriebenen Sättigersystem dem Reaktionsgas zugesetzt werden kann. Die Verwendung von PSA als Edukt ist aufgrund des geringen Dampfdruckes in der vorhandenen Anlage nicht möglich.

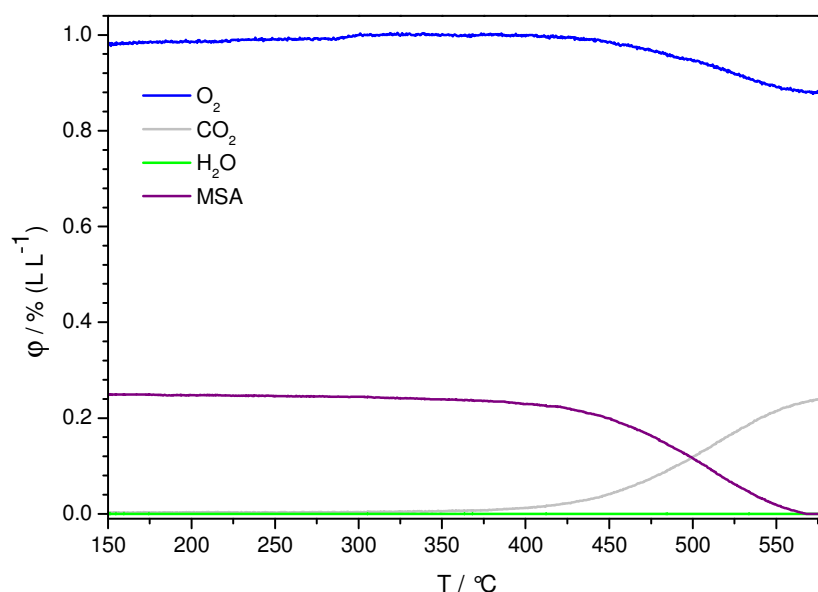


Abbildung 8-32: Leerrohrmessung Volumenstrom 100 ml min⁻¹, 0,25 % (L L⁻¹) MSA, 1 % (L L⁻¹) O₂ in Argon, Heizrate 10 K min⁻¹.

8 Ergebnisse und Diskussion

Die in Abbildung 8-32 dargestellte Leerrohrmessung zeigt, dass MSA bei gleichzeitiger CO₂-Bildung und entsprechend geringem Sauerstoffverbrauch zur Verkokung neigt. Zudem wurde ein schwarzer, nur sehr schwer in Aceton löslicher Rückstand in der Quarzwolle im Reaktor gefunden. Es findet also eine bei 400 °C einsetzende Bildung von Coke unter CO₂-Bildung statt. Eine Bildung von Wasser wurde nicht beobachtet.

Eine Identifizierung der in diesem Rückstand enthaltenen Moleküle mittels GC-MS war nicht möglich. Als Ursache hierfür kann vermutet werden, dass es sich um sehr große Moleküle handelt, die mittels GC-Analyse nicht mehr nachweisbar sind. Hierfür spricht neben der geringen Löslichkeit in Aceton auch, dass dieser Rückstand nicht im gasförmigen Zustand aus dem Reaktor ausgetragen wurde, sondern selbst bei den erreichten Temperaturen von 580 °C dort verblieb.

Bei Verwendung einer Katalysatorschüttung (siehe Abbildung 8-33) wird die Bildung der PAK verringert. Es zeigt sich ein der Leerrohrmessung ähnlicher, aber zu höheren Temperaturen hin verschobener Verlauf. Ob möglicherweise andere kleine und flüchtige Abbauprodukte außer CO₂ vorhanden sind, konnte nicht festgestellt werden. Der Einsatz des Katalysators scheint aber einen stabilisierenden Effekt auf das MSA zu haben, bei der Maximaltemperatur von 580 °C sind noch ca. 25 % des anfänglich eindosierten Volumenanteils an MSA vorhanden. Der Sauerstoffverbrauch ist, wie bei der Leerrohrmessung auch, proportional zur CO₂-Bildung.

Gegen eine Zersetzungsreaktion spricht, dass bei der Verringerung der MSA-Konzentration zwar CO₂, aber kein Wasser gebildet wird. Bei einer Totaloxidation des MSA müsste es neben CO₂ ebenfalls gebildet werden.

8 Ergebnisse und Diskussion

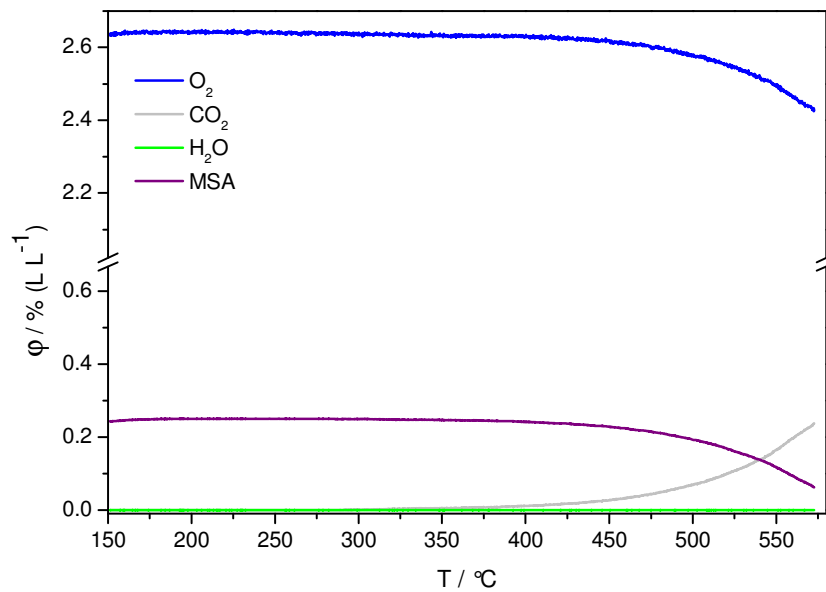


Abbildung 8-33: Temperaturprogrammierte Reaktion von MSA und O₂ an einer Katalysatorschüttung von 1 g Mo₈V₂W₁O_x, Volumenstrom 100 ml min⁻¹, 0,25 % (L L⁻¹) MSA, 1 % (L L⁻¹) O₂ in Argon, Heizrate 5 K min⁻¹.

Wird der gleiche Versuch mit einem zusätzlichen Volumenanteil von 5 % H₂O durchgeführt, ergibt sich in Abbildung 8-34 ein völlig anderes Bild. So führt der Einfluss des Wassers dazu, dass bereits bei 150 °C ein Großteil des MSA am Katalysator adsorbiert wird. Die Bildung von CO₂ ist deutlich geringer als bei den vorhergehenden Versuchen und verläuft nicht umgekehrt proportional zur MSA-Abnahme. Auffallend ist außerdem, dass kein Sauerstoff verbraucht wird. Möglicherweise wird MSA über Wasser als Maleinsäure am Katalysator gebunden, dabei jedoch nicht zersetzt. Bestätigt wird diese Vermutung auch durch die bereits bei der Oxidation von Naphthalin getroffene Annahme, dass MSA in Gegenwart von Wasser auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert.

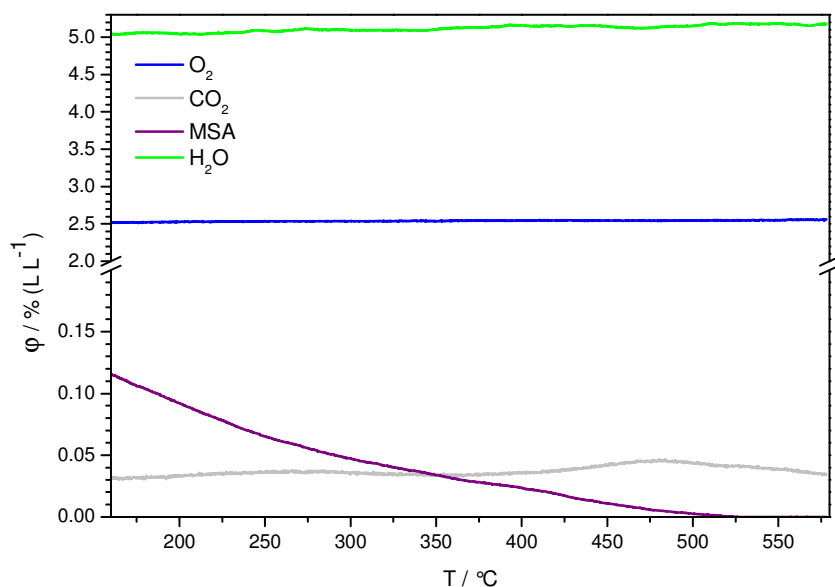


Abbildung 8-34: Temperaturprogrammierte Reaktion von MSA und O_2 in Gegenwart von H_2O an einer Katalysatorschüttung von 1 g $Mo_8V_2W_1O_x$, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , $0,25 \text{ } \%$ ($L L^{-1}$) MSA, $1 \text{ } \%$ ($L L^{-1}$) O_2 , 5% ($L L^{-1}$) H_2O in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

Dieses Verhalten bezüglich der teiloxidierten Produkte der Teermodellkomponente Naphthalin ist nicht optimal im Bezug auf eine Nutzung als Teerentfernungskatalysator. Bevor jedoch daraus Maßnahmen zur Verbesserung des Katalysators abgeleitet werden, wird zunächst untersucht, ob die gemeinsame Dosierung verschiedener Synthesegaskomponenten die ablaufenden Reaktionen beeinflusst und ob Reaktionen der Synthesegaskomponenten untereinander stattfinden.

8.2.14. Wechselwirkungen von H_2 und CO in oxidativer Umgebung

Zunächst wird der Wasserstoffumsatz am Mischoxidkatalysator in Gegenwart von Kohlenmonoxid mit dem Wasserstoffumsatz in Abwesenheit von Kohlenmonoxid verglichen. In Abbildung 8-35 sind beide, jeweils anhand temperaturprogrammierter Reaktionsführung ermittelten Umsatzverläufe, beim Einsatz verschiedener Katalysatoreinwaagen gegenüber gestellt.

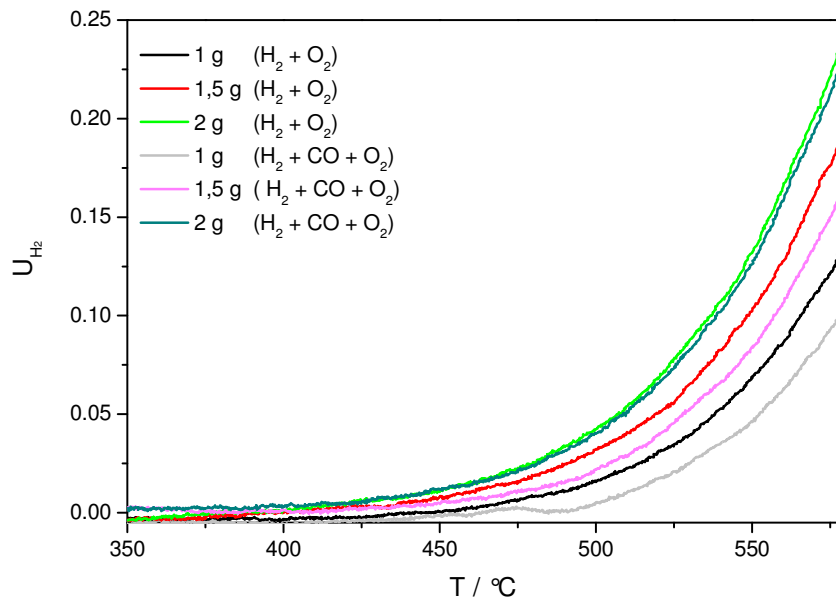


Abbildung 8-35: Umsätze von H_2 in Abwesenheit und in Gegenwart von CO in Abhängigkeit von der Temperatur beim Einsatz verschiedener Katalysatorschüttungen und temperaturprogrammierter Reaktionsführung, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 6 % (L L^{-1}) H_2 und 3 % (L L^{-1}) O_2 bzw. 6 % (L L^{-1}) H_2 , 6 % (L L^{-1}) CO und 3 % (L L^{-1}) O_2 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

Die Umsätze liegen unabhängig davon, ob Kohlenmonoxid vorhanden ist, auf ähnlich hohem Niveau. So scheint zwar grundsätzlich ein niedrigerer Umsatz in Gegenwart von CO vorzuliegen, jedoch sind diese Abweichungen relativ gering. Der deutlichste Unterschied tritt bei Verwendung der geringsten Katalysatormasse von 1 g auf, hier wird bei 580°C in Gegenwart von CO ein um ca. 2,5 % geringerer Umsatz an Wasserstoff erreicht. Beim Einsatz von 2 g Katalysator liegt der Unterschied mit ca. 1 % deutlich niedriger. Es zeigt sich also, dass durch die konkurrierende CO-Oxidation der H_2 -Umsatz etwas verringert wird.

Beim Vergleich der Umsätze bei der Oxidation von reinem CO und CO in Gegenwart von Wasserstoff ist in Abbildung 8-36 keine eindeutige Tendenz zu beobachten. Die Umsätze sind insgesamt sehr gering. Bei Verwendung einer Katalysatorschüttung von 1 g ist kein Unterschied festzustellen, bei 1,5 bzw. 2 g sind die Umsätze in Gegenwart von Wasserstoff geringer.

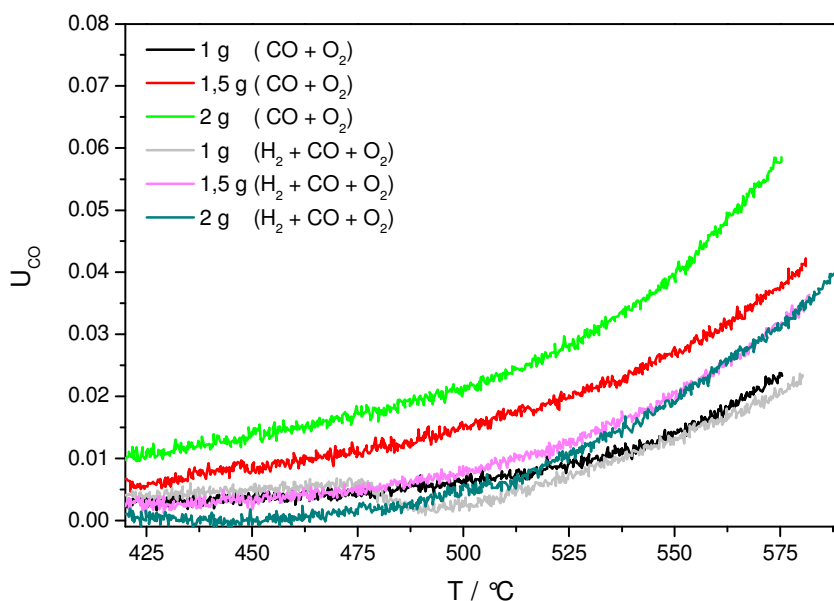


Abbildung 8-36: Umsätze von CO in Abwesenheit und in Gegenwart von H₂ in Abhängigkeit von der Temperatur beim Einsatz verschiedener Katalysatorschüttungen und temperaturprogrammierter Reaktionsführung, Volumenstrom 100 ml min⁻¹, 6 % (L L⁻¹) CO und 3 % (L L⁻¹) O₂ bzw. 6 % (L L⁻¹) CO, 6 % (L L⁻¹) H₂ und 3 % (L L⁻¹) O₂ in Argon, Heizrate 5 K min⁻¹.

Hinsichtlich der Verwendung des Katalysators zur Synthesegasreinigung von Teer kann festgehalten werden, dass bei den in diesem Abschnitt gezeigten Versuchen keine Reaktion beider Synthesegaskomponenten miteinander (beispielsweise Methanolsynthese) stattfindet. Auch eine Katalysierung der Wassergas-Shiftreaktion nach (Gl. 3-4) durch Reaktion der Oxidationsprodukte mit Wasserstoff oder Kohlenmonoxid kann nicht festgestellt werden. Hierfür müsste entsprechend der Gleichgewichtslage dieser Reaktion bei niedrigen Temperaturen ein erhöhter CO-Verbrauch mit gleichzeitiger Wasserstoff- und CO₂-Bildung aus Wasser und CO stattfinden. Bei Temperaturen oberhalb von 450 °C verschiebt sich das Gleichgewicht in die umgekehrte Richtung. Ein entsprechender Verlauf der CO- bzw. H₂-Umsätze wird jedoch nicht beobachtet.

Neben der Überprüfung einer möglichen Reaktion von Wasserstoff und Kohlenmonoxid miteinander bzw. einer Katalyse der Wassergas-Shiftreaktion ist die Untersuchung eines Einflusses der Oxidation der Teermodellkomponente Naphthalin auf die Synthesegaskomponenten Wasserstoff und Kohlenmonoxid von großer Bedeutung.

Da jedoch während der katalytischen Oxidation von Naphthalin sowohl CO als auch CO₂ gebildet werden, ist es nicht möglich eine Auswirkung auf den ohnehin geringen CO-Umsatz

8 Ergebnisse und Diskussion

festzustellen. Im Folgenden wird daher nur auf den Umsatz von Wasserstoff unter Synthesegasbedingungen (H_2 , CO, NA und O_2) eingegangen.

Ein Vergleich der Umsätze der katalytischen Oxidation von einzeln dosiertem Wasserstoff mit denen mit CO und NA in Abbildung 8-37 zeigt, dass eine Tendenz zu geringeren Umsätzen von Wasserstoff in Gegenwart von anderen möglichen Reaktionspartnern für Sauerstoff besteht. Diese Tendenz scheint stärker ausgeprägt zu sein, als beim Vergleich der Oxidation von reinem Wasserstoff mit der Oxidation von Wasserstoff in Gegenwart von Kohlenmonoxid.

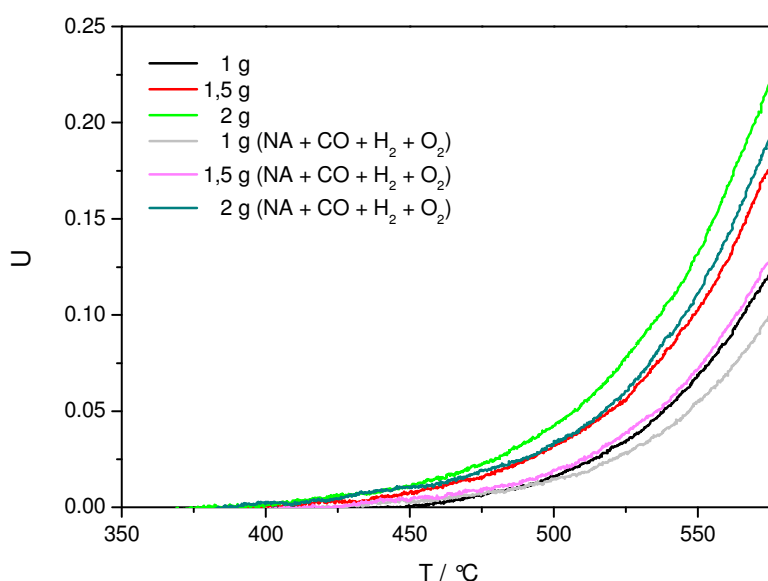


Abbildung 8-37: Umsätze von Wasserstoff in Abwesenheit und in Gegenwart von Naphthalin und CO in Abhängigkeit von der Temperatur beim Einsatz verschiedener Katalysatorschüttungen und temperaturprogrammierter Reaktionsführung, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , $0,25 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$ C_{10}H_8 und $3 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$ O_2 bzw. $0,25 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$ C_{10}H_8 , $6 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$ CO, $6 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$ H_2 und $3 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$ O_2 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

Bei den in Abbildung 8-38 gezeigten stationären Messungen wird diese Verringerung des Wasserstoffumsatzes in noch größerem Ausmaß festgestellt. Eine mögliche Ursache für die unterschiedlichen Umsätze kann eine Konkurrenz der beiden Moleküle (Wasserstoff und Naphthalin) um die gleichen aktiven Zentren sein, wobei Naphthalin bevorzugt angelagert wird.

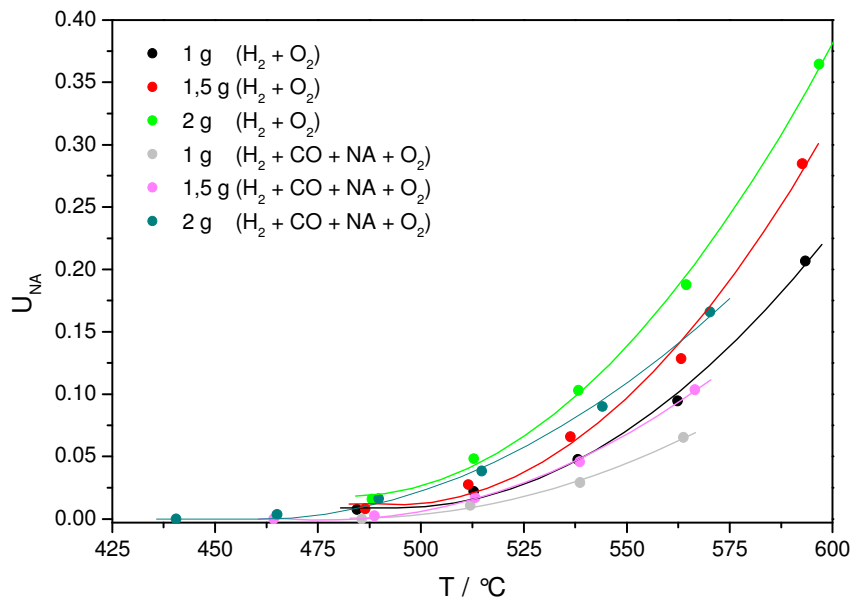


Abbildung 8-38: Umsätze von Wasserstoff bei stationärer Versuchsführung mit Sauerstoff und in Gegenwart von CO und NA. 100 ml min⁻¹ Gasfluss, 6 % H₂, 3 % O₂, bzw. 6 % CO, 0,25 % NA, 6 % H₂ und 3 % O₂.

Eine Beeinflussung der Umsetzung von Naphthalin wird nicht beobachtet (vgl. hierzu Abschnitt 8.2.15). Eine weitere Erklärung ist der aufgrund des parallel stattfindenden Umsatzes von Naphthalin vorliegende geringere Sauerstoffanteil in der Gasphase. Nach Abbildung 8-12 führt ein geringerer Volumenanteil an Sauerstoff zu einem geringerem Umsatz von Wasserstoff.

Der beobachtete Effekt ist positiv für den Einsatz des Katalysators zur Teerentfernung, da so der unerwünschte Wasserstoffumsatz bei gleichzeitiger Teerentfernung deutlich geringer ausfällt als zunächst angenommen. Beim Einsatz im Realgas soll der Katalysator in der Weise betrieben werden, dass möglichst nach Ablauf der Reaktion kein Sauerstoff mehr vorliegt. Daraus folgt, dass der Volumenanteil von Sauerstoff an den Teergehalt angepasst werden muss. Dadurch lassen sich dann auch die Umsätze von Wasserstoff deutlich reduzieren, was wiederum für eine Eignung als Katalysator für die oxidative katalytische Teerentfernung spricht.

8.2.15. Einfluss von H₂ und CO auf die Oxidation von Naphthalin

Nachdem keine ungünstige Beeinflussung des Wasserstoff- und Kohlenmonoxidumsatzes in Anwesenheit weiterer Synthesegaskomponenten festgestellt werden konnte, ist es ebenfalls

8 Ergebnisse und Diskussion

wichtig, die Auswirkungen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf die Oxidation von Naphthalin zu untersuchen.

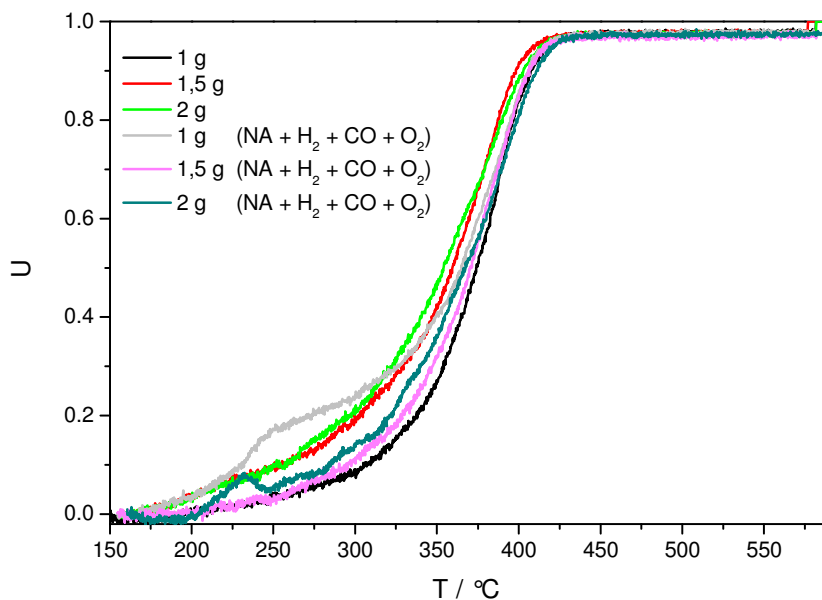


Abbildung 8-39: Umsätze von Naphthalin in Abwesenheit und in Gegenwart von H_2 und CO in Abhängigkeit von der Temperatur beim Einsatz verschiedener Katalysatorschüttungen und temperaturprogrammierter Reaktionsführung, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , $0,25 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$ $C_{10}H_8$ und $3 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$ O_2 bzw. $0,25 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$ $C_{10}H_8$, $6 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$ CO, $6 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$ H_2 und $3 \text{ \% (L L}^{-1}\text{)}$ O_2 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

Ein Vergleich der Umsätze des reinen Naphthalins einerseits und von Naphthalin in Gegenwart der Synthesegaskomponenten CO und H_2 andererseits zeigt in Abbildung 8-39 keine wesentlichen Unterschiede. Zwar liegen die Totalumsätze bei Verwendung von 1,5 und 2 g Katalysator um ca. $10 \text{ }^\circ\text{C}$ zu niedrigeren Temperaturen verschoben, jedoch lassen sich gleichzeitig auch dosierungsbedingte Konzentrationsschwankungen beim Einsatz der 1 g- und der 1,5 g-Schüttung sowie geringem Naphthalinumsatz mit Synthesegaskomponenten erkennen, so dass diese Temperaturverschiebung eher zu vernachlässigen ist.

8.2.16. Zusammenfassung der Untersuchungen am reinen Mischoxid

Zusammenfassend sind die Ergebnisse der Untersuchungen am $Mo_8V_2W_1O_x$ -Katalysator in Abbildung 8-40 dargestellt. Anhand stationärer Experimente mit 2 g Katalysator kann gezeigt werden, dass auch in Anwesenheit der Synthesegaskomponenten CO und H_2 eine selektive Teeroxidation möglich ist.

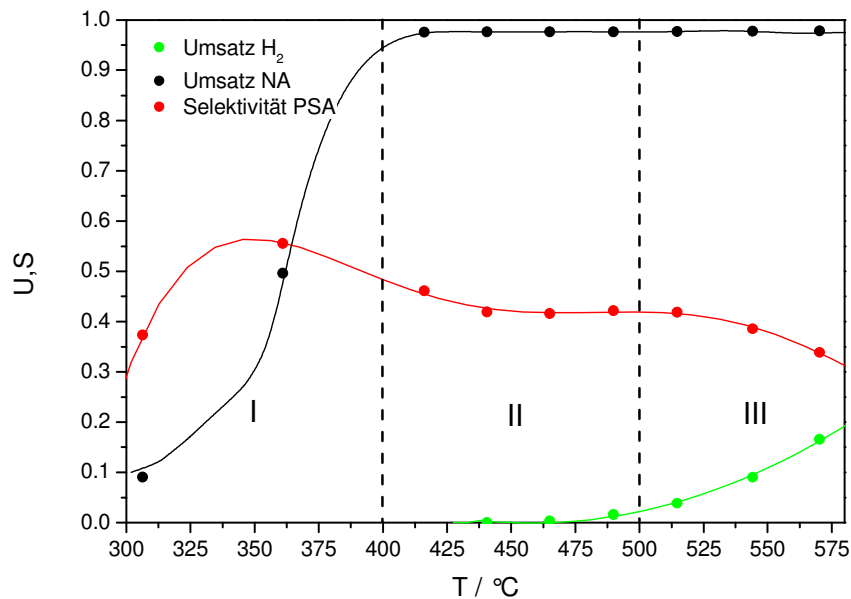


Abbildung 8-40: Umsätze von Naphthalin und Wasserstoff sowie Selektivität zu PSA in Gegenwart von H₂ und CO beim Einsatz von 2 g Katalysatorschüttung und stationärer Reaktionsführung, Volumenstrom 100 ml min⁻¹, 0,25 % (L L⁻¹) C₁₀H₈ und 3 % (L L⁻¹) O₂ bzw. 0,25 % (L L⁻¹) C₁₀H₈, 6 % (L L⁻¹) CO, 6 % (L L⁻¹) H₂ und 3 % (L L⁻¹) O₂ in Argon, Heizrate 5 K min⁻¹.

Es ergibt sich eine Einteilung des gesamten Temperaturverlaufs in drei Bereiche:

- Im Bereich I von 150 – 400 °C erfolgt nur ein Teilumsatz des Naphthalins.
- Der Totalumsatz wird erst im daran anschließenden Bereich II ab 400 °C erreicht. Dabei ist allerdings eine hohe Selektivität von ca. 40 % zu PSA zu beobachten. Der Umsatz von Wasserstoff setzt in geringem Maße ab ca. 490 °C ein.
- Im Bereich III ab 500 °C verringert sich schließlich die Selektivität zu PSA, allerdings steigt hier auch der Umsatz von Wasserstoff an.

Die global gemittelten Aktivierungsenergien, die in den Abschnitten 8.2.7, 8.2.9 und 8.2.11 bestimmt wurden, weisen folgende Tendenz auf:

$$\text{H}_2: 90 \text{ kJ mol}^{-1} > \text{CO}: 85 \text{ kJ mol}^{-1} > \text{C}_{10}\text{H}_8: 38 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Für ein genaueres Verständnis ist jedoch auch die Betrachtung der präexponentiellen Faktoren notwendig. Diese Faktoren zeigen, dass CO zwar die geringste Aktivierungsenergie, jedoch gleichzeitig auch mit $3,91 \cdot 10^4 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ den kleinsten gemittelten präexponentiellen Faktor hat. Daher erklärt sich der insgesamt geringere Umsatz, der bereits bei vergleichsweise geringen Temperaturen einsetzt. Der Stoßfaktor von H₂ beträgt $2,91 \cdot 10^8 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und liegt damit um 4 Größenordnungen höher. Hingegen weist Naphthalin neben einer geringen

8 Ergebnisse und Diskussion

Aktivierungsenergie lediglich einen Stoßfaktor von $5,79 \cdot 10^5 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ auf. Man könnte daher den niedrigen Umsatz von CO im Vergleich zum Naphthalin mit einer notwendigen räumlichen Ausrichtung der Moleküle erklären. So muss ein Zusammenstoß mit CO derart erfolgen, dass das C-Atom angegriffen wird, während beim Naphthalin und auch beim Wasserstoff aufgrund der Symmetrie der Struktur ein Angriff aus mehreren Richtungen möglich ist.

Eine Begründung für die geringe Aktivität des Katalysators kann auch die hohe Bindungsenthalpie der C=O-Bindung liefern. Sie beträgt 745 kJ mol^{-1} . Die Bindungsenthalpie des Wasserstoffmoleküls liegt mit 436 kJ mol^{-1} deutlich darunter. Ebenso liegt die Bindungsenthalpie der C-H-Bindung mit 413 kJ mol^{-1} in einer ähnlichen Größenordnung^[Chr-1985].

Obwohl die C-H-Bindung des Naphthalins und molekularer Wasserstoff ähnliche Bindungsenthalpien aufweisen, ist der Umsatz von Wasserstoff deutlich geringer. Bei Vorhandensein beider Moleküle tritt sogar eine Verringerung des Wasserstoffumsatzes auf, die jedoch auf den geringeren Volumenanteil des Sauerstoffs im Reaktionsgas infolge der Naphthalinoxidation zurückzuführen ist.

Auch ein Vergleich der absoluten Anzahl der umgesetzten Moleküle bei gleicher Temperatur zeigt deutlich geringere Werte für Wasserstoff. Ursache hierfür kann eine durch den kovalenten Bindungscharakter des Mischoxides erschwerte Dissoziation des Wasserstoffs auf der Katalysatoroberfläche sein. Diese ist jedoch Voraussetzung für die Oxidation von Wasserstoff. Beispielsweise erfolgt bei reinen Metallen im Gegensatz dazu eine Wasserstoffeinspeicherung schon bei geringen Temperaturen.

Bei der Naphthalinoxidation wird die Bildung teiloxidierter Produkte beobachtet, obwohl idealerweise für die selektive Oxidation von Benzol zu MSA und Naphthalin zu PSA Katalysatoren mit einem Metallverhältnis von Mo:V = 3:7 eingesetzt werden^[Dix-1960]. Diese Katalysatoren weisen dann auch deutlich höhere PSA-Selektivitäten auf. Der Vergleich von $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ -Mischoxid mit reinem V_2O_5 bestätigt diese Tendenz. Der Abbruch der Oxidationsreaktionen mit der Bildung von PSA bzw. MSA erfolgt aufgrund der Desorption der Säureanhydride vom Katalysator und der hohen thermischen Stabilität dieser Moleküle.

Der Einfluss von Wasser auf die Naphthalinoxidation zeigt sich in einer an vielen Mischoxiden für verschiedene partielle Oxidationsreaktionen beobachteten Verbesserung der Reoxidation^[Feh-2000].

8 Ergebnisse und Diskussion

Untersuchungen mit dem teiloxidierten Zwischenprodukt MSA zeigen, dass der Mischoxidkatalysator im Vergleich zu Leerrohrexperimenten eine Stabilisierung des Moleküls bei höheren Temperaturen bewirkt. Eine Adsorption mit Verkokung tritt nun erst bei höheren Temperaturen auf der Katalysatoroberfläche auf. Möglicherweise erfolgt zumindest teilweise eine thermische Zersetzung in nicht detektierte Abbauprodukte.

Zur Klärung der Frage, welche Struktur die für die selektive Oxidation von Naphthalin aktiven Mischoxide besitzen, wurden sowohl eine Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop als auch ein Röntgendiffraktogramm einer Katalysatorprobe angefertigt, die für die in diesem Abschnitt bisher beschriebenen Versuche eingesetzt wurde.

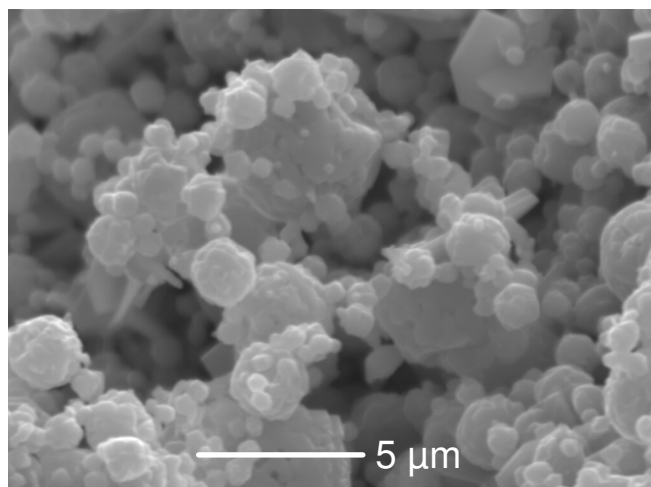


Abbildung 8-41: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer Katalysatorprobe nach Durchführung der in diesem Abschnitt beschriebenen Experimente.

Wie in Abbildung 8-41 zu erkennen ist, hat der für die Untersuchungen eingesetzte Katalysator eine veränderte Struktur im Vergleich zum frischen Katalysator, der bereits in Abschnitt 7.2.1 beschrieben wurde. Anstelle der glatten, sphärischen Partikel wird nun die Ausbildung von teilkristallinen Strukturen beobachtet. Die Partikel weisen keine Spuren von Sinterung auf, da sie noch die gleiche Größe haben wie vor ihrem Einsatz in der Katalysatorschüttung. Die Textur der Partikel ist jedoch verändert, es hat eine Facettierung mit Bildung von sichtbaren Ecken und Kanten stattgefunden.

Diese Beobachtung spiegelt sich auch in dem in Abbildung 8-42 gezeigten Röntgendiffraktogramm dieser Probe wider. So ist im Gegensatz zum frischen Katalysator die röntgenamorphe Struktur verschwunden. Aus einem berechneten Spektrum können die beiden nun vorhandenen Phasen sowie ihr Anteil im Katalysator bestimmt werden.

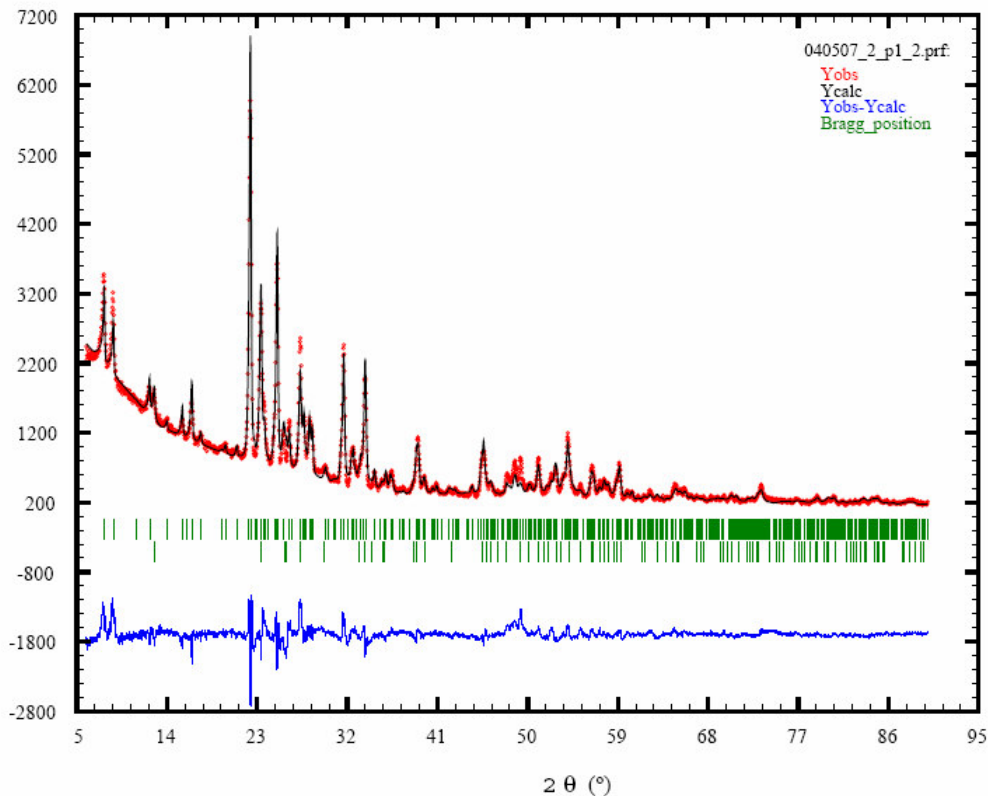


Abbildung 8-42: Röntgendiffraktogramm einer Katalysatorprobe nach Durchführung der in diesem Abschnitt beschriebenen Messungen (rot) und berechnetes Spektrum (schwarz) zur Ermittlung der Zusammensetzung der Probe.

Es handelt sich bei den ermittelten Phasen zum einen um $(\text{Mo,V})_5\text{O}_{14}$, das mit einem Anteil von 63,98 % im Katalysator vorhanden ist, zum anderen besteht der Mischoxidkatalysator aus $(\text{Mo,V})\text{O}_3$. Die im größeren Anteil vorliegende Phase $(\text{Mo,V})_5\text{O}_{14}$ wurde z.B. von SCHLÖGL et al. als die aktive Phase in diesen Mischoxiden bei der Acroleinoxidation identifiziert, vgl. Abschnitt 4.2.

Wie in diesem Abschnitt bisher gezeigt werden konnte, wird mit dem $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ -Katalysator noch keine vollständige Oxidation der Teermodellkomponente Naphthalin erzielt. Daraus folgt, dass eine Modifikation des Katalysators durchgeführt werden muss, die die Bildung und Desorption von teiloxidierten, stabilen Produkten aus der Naphthalinoxidation verhindert und zu einer vollständigen Oxidation zu CO , CO_2 und H_2O führt.

Diese Teeroxidation sollte gleichzeitig im Temperaturbereich von 400 – 500 °C stattfinden, um einen zu hohen Heizwertverlust des Synthesegases in Folge der Oxidation des enthaltenen Wasserstoffes bei höheren Temperaturen zu verhindern. Aufgrund der in diesem Abschnitt dargestellten und diskutierten Ergebnisse erfolgt eine Modifizierung des Katalysators, die im folgendem Abschnitt 8.3 diskutiert wird.

8.3. Modifikation des Mischoxidkatalysators

Die Modifizierung des Katalysators sollte dahingehend erfolgen, dass eine Desorption der unerwünschten Anhydrid-Zwischenprodukte unterbleibt und diese Moleküle weiter zu den Totaloxidaionsprodukten oxidiert werden. Dafür wurden basische Zentren auf der Oberfläche des Katalysators eingeführt, da hierdurch die Bildung des Phthalsäureanhydrids bzw. Maleinsäureanhydrids aus der Säure verhindert werden sollte. Die Säure sollte am Katalysator adsorbiert bleiben und dort leichter oxidiert werden, da sie wesentlich instabiler als das Säureanhydrid ist.

Zur Bereitstellung dieser basischen Gruppen wurden zwei verschiedene Methoden ausprobiert. Die damit hergestellten modifizierten Katalysatoren sind in der folgenden Tabelle 8-8 zusammengefasst.

Tabelle 8-8: Präparationsmethoden und Alkalimetallgehalte der modifizierten Katalysatoren.

Imprägnierung		Mechanische Mischung					
NaOH		Na ₂ CO ₃		K ₂ CO ₃		Cs ₂ CO ₃	
% (gg ⁻¹)	% (mol mol ⁻¹)	% (gg ⁻¹)	% (mol mol ⁻¹)	% (gg ⁻¹)	% (mol mol ⁻¹)	% (gg ⁻¹)	% (mol mol ⁻¹)
3	0,49	2,5	39	1,25	16	0,75	3,2
		5	57	5	45		
		10	75				

So wurde zunächst eine Imprägnierung des agglomerierten Katalysators mit Natronlauge durchgeführt. Dadurch wird jedoch eine weitere Agglomeration bzw. Verklumpung der Teilchen in Kauf genommen, ohne die eine gleichmäßige und vollständige Tränkung des Katalysators mit der Lauge nicht möglich ist. Daher wurde nach einer alternativen Behandlungsmethode gesucht.

Die Zugabe verschiedener Alkalimetallcarbonate stellt eine Alternative dar. Diese wurden, wie bereits in Abschnitt 7.1.4 beschrieben, durch mechanische Mischung vor der Agglomeration zugefügt. Die Ergebnisse der jeweiligen Modifikation des Katalysators werden im Folgenden diskutiert.

8.3.1. Behandlung mit NaOH

Die Tränkung des Katalysators mit Natronlauge entsprechend einem Natriumgehalt von 3 % (g g⁻¹) Natrium im fertigen Katalysator bestätigt die Annahme, dass die Einführung von basischen Zentren sich positiv auf die Totaloxidation des Naphthalins auswirkt. So ist in den

8 Ergebnisse und Diskussion

in der folgenden Abbildung 8-43 gezeigten temperaturprogrammierten Reaktionsphasen eine deutliche Änderung des Produktspektrums zu beobachten.

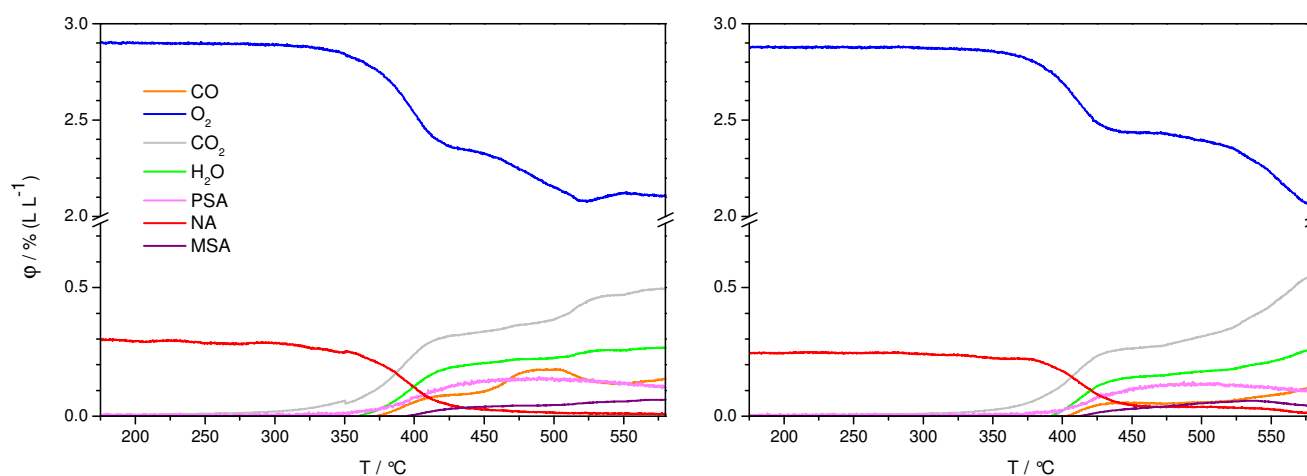


Abbildung 8-43: Reaktionsverlauf der katalytischen temperaturprogrammierten Reaktion von Naphthalin und Sauerstoff, erste (links) und zweite Reaktionsphase (rechts) einer zyklischen temperaturprogrammierten Reaktion, 1 g mit Natronlauge modifizierter Katalysator mit 3 % (g g^{-1}) Natrium, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 3 % (L L^{-1}) O_2 , 0,25 % (L L^{-1}) C_{10}H_8 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

In der ersten Reaktionsphase kann, wie auch in Abbildung 8-23 beim unbehandelten Mischoxid, eine erhöhte CO-Produktion mit einem Maximum bei 500°C beobachtet werden. Der Naphthalinumsatz zeigt ebenfalls einen ähnlichen Verlauf wie bei unbehandeltem Mischoxid, jedoch wird der Totalumsatz erst bei deutlich höheren Temperaturen erreicht. Ab ca. 425°C sinkt der Volumenanteil an Naphthalin nur noch sehr langsam, bis bei 500°C kein Naphthalin mehr detektiert werden kann.

Interessant ist der Verlauf der PSA- und MSA-Bildung. So wird PSA zwar in hohem Maße gebildet, jedoch wird der maximale PSA-Volumenanteil bereits bei einer Temperatur von ca. 450°C erreicht. Mit dem anschließenden Rückgang des Volumenanteils an PSA geht nun aber eine deutliche Erhöhung der CO_2 - und H_2O -Bildung einher. In der ersten Reaktionsphase ist außerdem ein Ansteigen der MSA-Bildung bei sinkender PSA-Bildung zu beobachten, was abermals auf eine Folgereaktion des PSA zu MSA hindeutet.

In der zweiten Reaktionsphase wird zunächst eine Verschiebung des Naphthalinumsatzes zu um ca. 25°C höheren Temperaturen beobachtet. Der Naphthalinvolumenanteil nimmt ab ca. 450°C bis 550°C einen nahezu konstanten Wert von 500 ppm ein und fällt erst danach weiter ab. Der Totalumsatz wird im betrachteten Temperaturbereich nicht erreicht. Der PSA-Volumenanteil zeigt einen der ersten Reaktionsphase ähnlichen Verlauf, der allerdings

8 Ergebnisse und Diskussion

ebenfalls um ca. 25 °C zu höheren Temperaturen verschoben ist. In dieser Reaktionsphase ist ein deutlicher Anstieg der CO-, CO₂- und H₂O-Volumenanteile parallel zur Abnahme der PSA-Bildung zu beobachten. Der MSA-Volumenanteil erreicht ein Maximum bei 540 °C und sinkt dann ebenfalls ab.

Einen Vergleich des mit NaOH modifizierten Katalysators mit dem unbehandelten Katalysator bezüglich der Umsätze von Naphthalin und der Selektivitäten zu PSA und MSA liefert Abbildung 8-44.

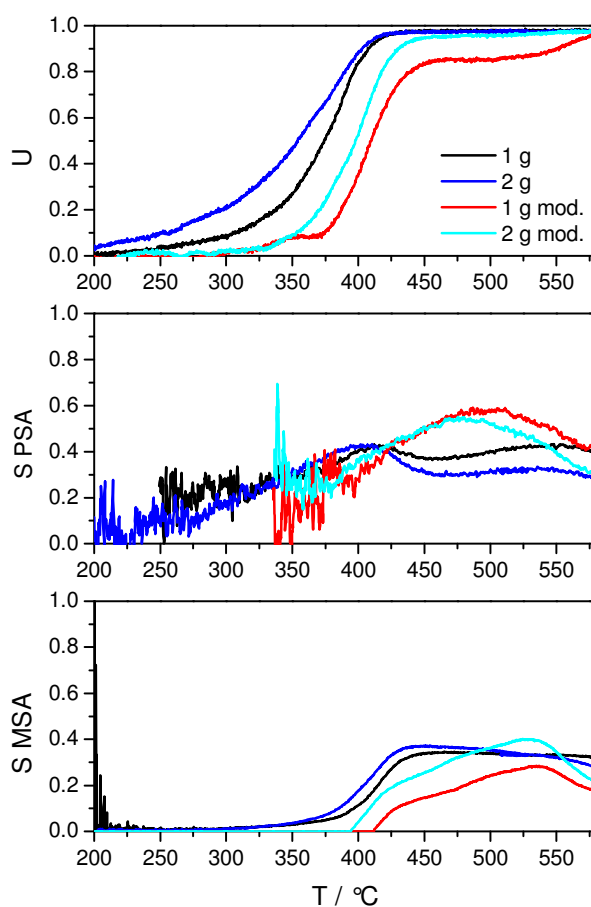


Abbildung 8-44: Vergleich der Umsätze von Naphthalin und der Selektivitäten bezüglich PSA und MSA bei der temperaturprogrammierten Reaktion von Naphthalin an 1 g bzw. 2 g unbehandeltem und mit NaOH modifiziertem Mo₈V₂W₁O_x, Volumenstrom jeweils 100 ml min⁻¹, 3 % (L L⁻¹) O₂, 0,25 % (L L⁻¹) C₁₀H₈ in Argon, Heizrate 5 K min⁻¹.

Die Selektivität zu PSA wird erst ab einer Temperatur von 250 °C für den unbehandelten bzw. 320 °C für die modifizierten Katalysatoren dargestellt, da unterhalb dieser Temperaturen aufgrund der geringen Naphthalinumsätze zu hohe Schwankungen dieser Werte auftreten.

Bei der Betrachtung der Naphthalinumsätze kann festgestellt werden, dass die Behandlung mit Lauge eine Verschiebung des Totalumsatzes von Naphthalin hin zu höheren Temperaturen

8 Ergebnisse und Diskussion

bewirkt. Möglicherweise wird dies dadurch verursacht, dass durch die Reaktion zu den Totaloxidationsprodukten mehr Oxidationsschritte und damit Sauerstoffübergänge vom Katalysator auf die Edukte erfolgen müssen. Infolge der beobachteten starken Verklumpung des Katalysators kann es jedoch auch zu einem Verlust der den Molekülen in der Gasphase zur Verfügung stehenden Oberfläche des Katalysators gekommen sein. Dies würde ebenfalls die Verschiebung der Umsätze zu höheren Temperaturen erklären.

Die Bildung von PSA erfolgt beim modifizierten Mischoxidkatalysator mit einer höheren Selektivität, jedoch setzt hier auch die Abnahme infolge der Abreaktion zu den Oxidationsprodukten früher ein. Die Erhöhung der Katalysatormasse von 1 auf 2 g führt zu einer Verschiebung des PSA-Selektivitätsmaximums zu niedrigeren Temperaturen. Gleichzeitig weist die Form und Lage der MSA-Kurven auf eine Folgereaktion aus PSA hin. MSA wird bei Verwendung des modifizierten Katalysators im Vergleich zum unbehandelten Katalysator bei höheren Temperaturen gebildet und entsteht erst, wenn bereits PSA vorhanden ist sowie das Naphthalin bereits zu 50 % umgesetzt wurde. Die Form der Kurven mit einem Maximum bei ca. 530 °C unterscheidet sich ebenfalls deutlich von der bei unbehandeltem Katalysator.

Der Vergleich der Kohlenstoffbilanzen in Abbildung 8-45 zeigt, dass durch die Zufuhr von Natronlauge einerseits eine Verschiebung der Minima in der Massenbilanz zu höheren Temperaturen erfolgt. Gleichzeitig wird aber auch die Bilanz besser geschlossen als beim unbehandelten Mischoxid.

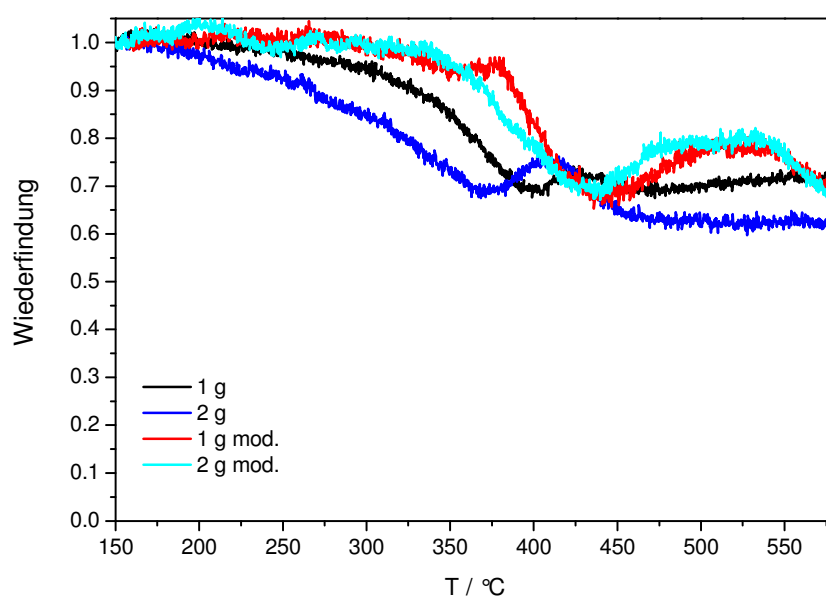


Abbildung 8-45: Kohlenstoffbilanzen der in Abbildung 8-44 dargestellten Versuche.

8 Ergebnisse und Diskussion

Auffallend ist auch, dass bei der Untersuchung der Reaktivität bezüglich der Oxidation von Wasserstoff in Abbildung 8-46 eine Verschlechterung festgestellt werden kann. So verlaufen die Umsatzkurven der transienten Experimente bis zum Erreichen von Temperaturen im Bereich von 525 °C zunächst flacher. Ab dieser Temperatur ist ein steilerer Anstieg mit exponentiellem Verlauf zu beobachten. Bei einer Endtemperatur von 580 °C haben die Umsätze des modifizierten Katalysators annähernd die gleichen Werte erreicht wie beim Einsatz des unbehandelten Katalysators.

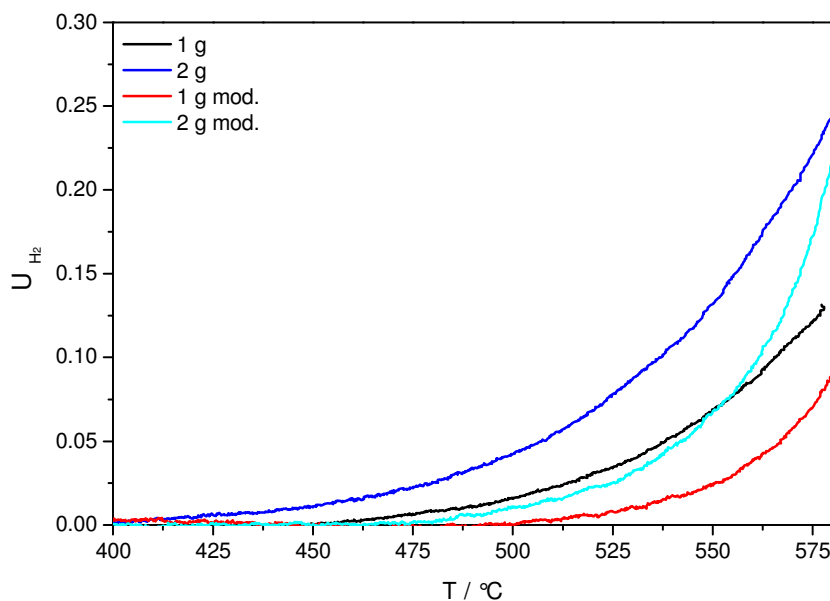


Abbildung 8-46: Vergleich der Umsätze von Wasserstoff bei der temperaturprogrammierten Reaktion an 1 g bzw. 2 g unbehandelten und mit NaOH modifiziertem $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$, Volumenstrom jeweils 100 ml min^{-1} , 3 % (L L^{-1}) O_2 , 6 % (L L^{-1}) H_2 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

Es kann daher vermutet werden, dass aufgrund der stärkeren Verklumpung des Katalysators durch die Behandlung mit Lauge und des damit einhergehenden Verlustes an Oberfläche eine Verschlechterung der Reaktion eintritt. Dieses Phänomen wurde bereits in Abschnitt 7.2.3 beim Vergleich der Pulverschüttung mit dem agglomerierten Katalysator beobachtet.

Hinsichtlich der Entfernung von Teersubstanzen aus heißem Synthesegas kann jedoch festgehalten werden, dass eine Modifizierung des Mischoxides mit Natronlauge nicht zu einer Erhöhung des Umsatzes von Wasserstoff führt.

Es wurde außerdem der Einfluss von Wasser auf die Reaktion am mit Natronlauge modifizierten Mischoxid untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass dieser relativ gering ist, vgl. Abbildung 8-47. So wird bei 400 °C kein Totalumsatz erreicht und die Kurve

8 Ergebnisse und Diskussion

verläuft ab hier von einem Umsatz von ca. 85 % nahezu linear mit steigender Temperatur, bis bei 550 °C schließlich Totalumsatz erreicht wird.

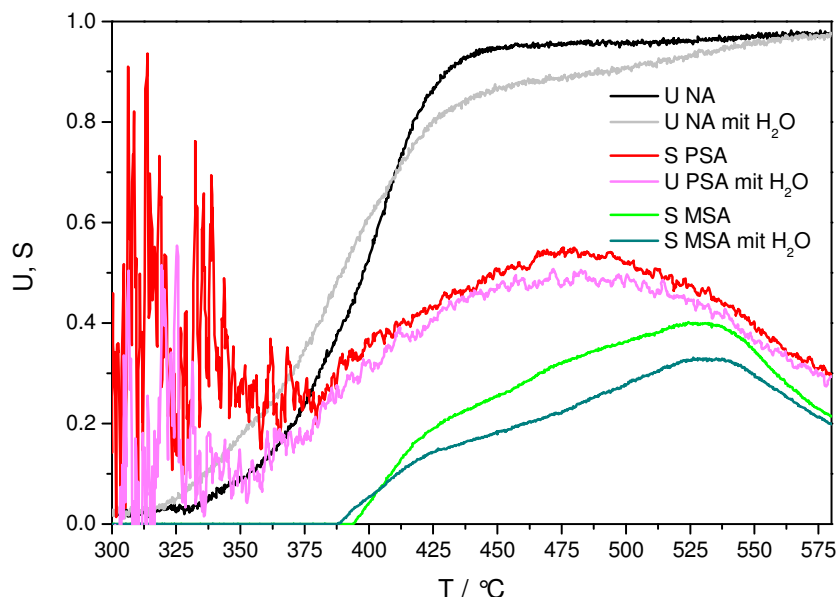


Abbildung 8-47: Vergleich der Umsätze von Naphthalin und der Selektivitäten bezüglich PSA und MSA bei der temperaturprogrammierten Reaktion von Naphthalin an 2 g mit NaOH modifiziertem Mo₈V₂W₁O_x, Volumenstrom jeweils 100 ml min⁻¹, 3 % (L L⁻¹) O₂, 0,25 % (L L⁻¹) C₁₀H₈, bei Zugabe von 5 % H₂O (L L⁻¹) in Argon, Heizrate 5 K min⁻¹.

Zwar hat die Umsatzkurve von Naphthalin eine andere Form, auf die Selektivität bezüglich PSA hat das Vorhandensein von Wasser jedoch keinen Einfluss. Lediglich auf die Konzentration von MSA scheint sich die Anwesenheit von Wasser auszuwirken, da dieses in deutlich geringeren Mengen vorliegt. Bei Betrachtung der Massenbilanzen in Abbildung 10-11 und Abbildung 10-12 im Anhang stellt man fest, dass bei dem Versuch mit Wasser die Wiederfindungsrate des Kohlenstoffs im Bereich von 425 - 550 °C geringer ist als in Abwesenheit vom Wasser. Diese Tatsache spricht - wie beim Vergleich der Versuche mit und ohne Wasser beim unbehandelten Mischoxidkatalysator - wieder für eine stärkere Adsorption des MSA an der Katalysatoroberfläche.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei der temperaturprogrammierten Reaktion mit dieser Katalysatormodifikation mehrere entscheidende Beobachtungen gemacht werden können:

- Der Katalysator ist temperaturstabil und aktiv. Die Zugabe von konzentrierter Lauge zerstört nicht die ausgebildete, katalytisch aktive Struktur.
- Es erfolgt zwar weiterhin die Bildung von PSA, jedoch ist eine Abnahme der PSA-Konzentration bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen ab ca. 450 °C in der ersten und ab ca. 475 °C in der zweiten Reaktionsphase zu beobachten.
- Die Zerstörung des PSA erfolgt nicht infolge der hohen Temperatur, sondern geht mit einem zunehmenden Sauerstoffverbrauch und ansteigender CO₂-, CO- und H₂O-Bildung einher, was für einen oxidativen Abbau des PSA spricht.
- Die bessere Schließung der Kohlenstoffbilanzen gegenüber dem unbehandelten Mischoxid ist ein weiteres Indiz dafür, dass der Abbau von PSA oxidativ erfolgt. Ansonsten müssten deutlich höhere Verluste auftreten.
- Der Umsatz von Wasserstoff, der bei dem bisher eingesetzten unbehandelten Mischoxid ab einer Temperatur von 500 °C zu einem zu hohen Verlust dieses Synthesegasbestandteils führt, steigt beim Einsatz des mit NaOH modifizierten Mischoxides nicht an.

Da die Verringerung der den Molekülen aus der Gasphase zugänglichen äußeren Oberfläche durch die Tränkung mit Natronlauge verringert wurde und es sich daher nicht um eine optimale Behandlungsmethode des Katalysators handelt, wurde alternativ die Herstellung mechanischer Mischungen mit Alkalimetallcarbonaten untersucht.

8.3.2. Mechanische Mischung mit Carbonaten

Nachdem von einer grundsätzlich positiven Tendenz bezüglich des Produktspektrums bei der Zugabe von basischen Substanzen ausgegangen werden kann, jedoch die Tränkung mit Lauge keine geeignete Präparationsmethode darstellt, wird nun die mechanische Mischung mit Carbonaten ausgewählt. Es wurde eine Carbonatstruktur ausgewählt, da Natriumhydroxid unterhalb der erforderlichen Reaktionstemperaturen von 400-500 °C schmilzt. Zudem tritt aus dem Hydrogencarbonat durch Erhitzen Wasser aus und ab 104 °C liegt dann Natriumcarbonat vor.

Durch die intensive Mischung von Feststoffen ist die Ausbildung von neuen Phasen auf tribochemischem Wege möglich. Eine Untersuchung der frisch präparierten Katalysatoren

8 Ergebnisse und Diskussion

mittels Röntgendiffraktometrie zeigt jedoch keine Unterschiede im Vergleich zum reinen Mischoxid. Die wiederholte Untersuchung der Katalysatorschüttung nach Durchführung der Experimente zeigt jedoch eine Ausbildung kristalliner Strukturen und unterscheidet sich deutlich vom reinen Mischoxid. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen befinden sich im Anhang G.

Die Durchmischung wird wie in Abschnitt 7.1.4 beschrieben durchgeführt. Es wird sowohl eine Variation der zugesetzten Carbonatmenge anhand des Natriumcarbonats als auch die Variation des Alkalimetalls im Carbonat (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Cs_2CO_3) durchgeführt. Im Folgenden wird auf die hieraus gewonnenen Erkenntnisse eingegangen. Dafür werden zunächst die Ergebnisse der Messungen einer Mischung mit Natriumcarbonat entsprechend 5 % (gg^{-1}) Natriumgehalt bezüglich der Naphthalinoxidation dargestellt.

In Abbildung 8-48 sind die drei temperaturprogrammierten Reaktionsphasen der katalytischen Oxidation von Naphthalin an 1 g der mechanischen Mischung von Mo/V/W-Mischoxid mit Natriumcarbonat entsprechend eines 5 %igen (gg^{-1}) Natriumgehalts dargestellt.

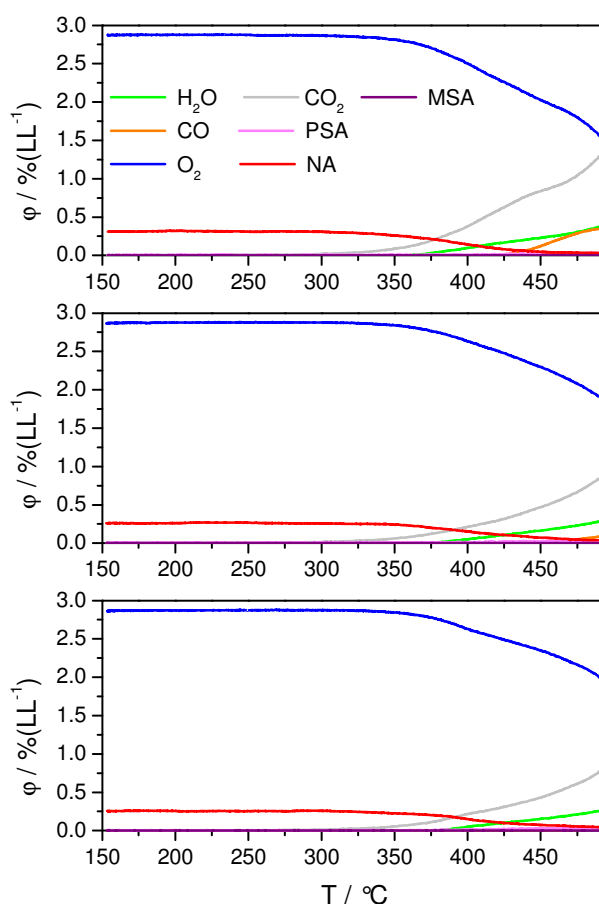


Abbildung 8-48: Reaktionsverlauf der katalytischen Oxidation von Naphthalin, erste (oben), zweite (mitte) und dritte Reaktionsphase (unten) einer zyklischen temperaturprogrammierten Reaktion, 1 g mit Na_2CO_3 entsprechend 5 % (gg^{-1}) Na modifizierter Katalysator, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 3 % (L L^{-1}) O_2 , 0,25 % (L L^{-1}) C_{10}H_8 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

8 Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion wird nur bis zu einer Temperatur von maximal 500 °C durchgeführt, da eine höhere Temperatur zur Bildung einer Schmelze und damit zur Desaktivierung des Katalysators führt.

Auch die Mischung mit Natriumcarbonat führt nicht zu einer Destabilisierung der Struktur des Mischoxides und damit nicht zu einer Desaktivierung. Wie auch beim unbehandelten Mischoxid liegt ab der zweiten Reaktionsphase ein stabiler Zustand vor, der reproduzierbare Konzentrationsverläufe von Edukten und Produkten ermöglicht. Wie zu erkennen ist, führt der Zusatz von Natriumcarbonat zu einem deutlich anderen Konzentrationsverlauf der Edukte und Produkte im Vergleich zum unbehandelten Mischoxid. So wird während aller drei Reaktionsphasen nur in sehr geringem Maße PSA gebildet, und die CO₂-Produktion setzt bereits mit dem Umsatz von Naphthalin ein. Es wird im Vergleich zu den Messungen an reinem Mischoxid und auch an mit Na₂CO₃ modifiziertem Mischoxid deutlich mehr CO₂ gebildet und entsprechend mehr Sauerstoff verbraucht. Das Verhältnis von während der zweiten und dritten Reaktionsphase gebildetem Kohlendioxid zu Wasser liegt bei 10:4. Dies entspricht auch dem Verhältnis bei einer nach (Gl. 8-1) ablaufenden Totaloxidation von Naphthalin.

Die Betrachtung der Kohlenstoffbilanzen des in Abbildung 8-48 dargestellten Versuches in Abbildung 8-49 zeigt, dass diese während aller drei Reaktionsphasen nur schlecht geschlossen werden. So erfolgt nach einer Konstanz und vollständiger Wiederfindung des Kohlenstoffes bis zum Einsatz der Naphthalinoxidation bei einer Temperatur von ca. 300 °C eine starke Abnahme der Wiederfindungsrate des Kohlenstoffes bis auf ein Minimum von ca. 50 % bei ca. 425 °C in der ersten bzw. 450 – 475 °C in der zweiten und dritten Reaktionsphase. Anschließend erfolgt wieder ein Anstieg der Wiederfindungsrate des Kohlenstoffes.

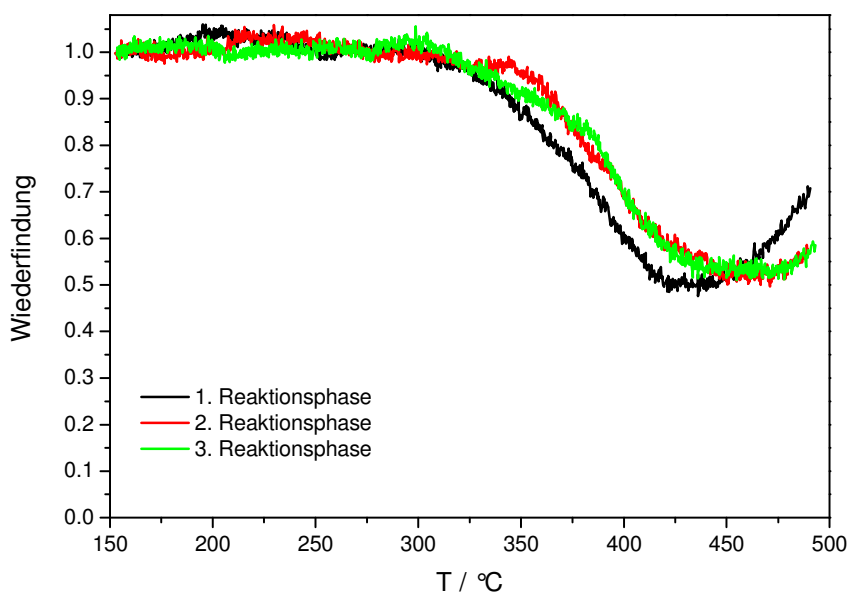


Abbildung 8-49: Massenbilanzen des Kohlenstoffes des in Abbildung 8-48 gezeigten Versuches.

Es stellt sich daraufhin die Frage, was diese hohen Abweichungen in den Elementbilanzen verursacht. Einerseits zeigen bereits die Untersuchungen an reinen Mischoxiden in einigen Temperaturbereichen schlechte Wiederfindungsraten von z. T. nur 60 % Kohlenstoff bzw. Wasserstoff. Die Sauerstoffbilanz wird jedoch in allen Versuchen nahezu vollständig geschlossen, wie aus den Elementbilanzen in Anhang D ersichtlich wird.

Ursache hierfür kann zunächst die Messgenauigkeit des Massenspektrometers sein, es kann jedoch auch zu einem verstärkten Sauerstoffausbau aus dem Katalysator kommen. Für letzteres spricht, dass der Mischoxidkatalysator in teilweise reduziertem Zustand eine höhere Aktivität aufweist^[Kam-2007]. Der Sauerstoffüberschuss zeigt sich erst bei Temperaturen oberhalb von 400 °C, wenn bereits ein deutlicher Naphthalinumsatz erfolgt. Außerdem wäre eine Zersetzung des Natriumcarbonats möglich, da es in oxidativer Umgebung in allerdings nur geringem Maße instabil ist.

Natriumcarbonat zersetzt sich erst bei Temperaturen nahe 1000 °C im Vakuum. Unter Lufteinfluss findet ab Temperaturen von 400 °C in geringem Maße eine Zersetzung unter Bildung des Hydroxids statt^[Gme-1966]. Für diesen Vorgang wird der Wassergehalt der Atmosphäre als Ursache angesehen, denn Messungen von JANJIC ergaben bereits bei einer einstündigen Behandlung von Natriumcarbonat mit 15 l h⁻¹ und 4,5 g h⁻¹ Wasserdampf bei 500 °C eine Umsetzung von 2 % des Natriumcarbonats aufgrund des freigesetzten

8 Ergebnisse und Diskussion

Kohlendioxids^[Jan-1955]. Eigene Voruntersuchungen mit Sauerstoff in Argon haben die Stabilität des Natriumcarbonats bestätigt.

Da PSA nur in geringem Maße und MSA gar nicht detektiert wird und neben den Totaloxidationsprodukten keine weiteren Produkte auftreten, kann aufgrund des Verlaufs der Wiederfindungsrate des Kohlenstoffes von einer Adsorption der Säureanhydride ausgegangen werden. Diese werden anschließend bei höheren Temperaturen am Katalysator oxidiert und die Totaloxidationsprodukte desorbieren.

Eine Verdoppelung der Katalysatormasse auf 2 g führt im eingefahrenen Zustand des Katalysators zu einem veränderten Kurvenverlauf, siehe Abbildung 8-50.

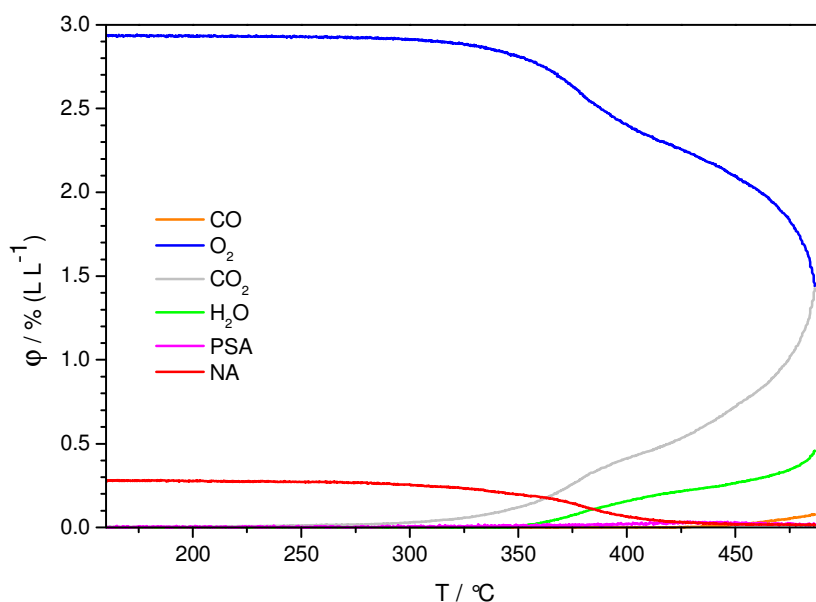


Abbildung 8-50: Zweite Reaktionsphase der katalytischen temperaturprogrammierten Reaktion von Naphthalin und Sauerstoff beim Einsatz von 2 g mit Na₂CO₃ entsprechend 5 % (gg⁻¹) Na modifizierter Katalysator, Volumenstrom 100 ml min⁻¹, 3 % (L L⁻¹) O₂, 0,25 % (L L⁻¹) C₁₀H₈ in Argon, Heizrate 5 K min⁻¹.

So ergibt sich ein in zwei Bereiche unterteilbarer Verlauf der Naphthalinoxidation. Im ersten Bereich setzt die Produktion der Totaloxidationsprodukte CO₂ bzw. H₂O gleichzeitig mit der Abnahme des Naphthalinvolumenanteils ein. Der Sauerstoffverbrauch verläuft entsprechend mit einer Abnahme bei einsetzender Naphthalinoxidation. Bei einer Temperatur von ca. 390 °C ist ein Abflachen der Steigung der CO₂-, H₂O- und O₂-Kurve zu beobachten. In diesem Temperaturbereich erfolgt anscheinend eine Adsorption und möglicherweise die Bildung adsorbierter Zwischenprodukte, da zu diesem Zeitpunkt nicht genügend Produkte in der Gasphase beobachtet werden, um die Massenbilanzen zu schließen.

8 Ergebnisse und Diskussion

Mit Erreichen des Totalumsatzes von Naphthalin bei 420 °C erfolgt im zweiten Bereich eine mit zunehmender Temperatur immer steiler verlaufende Bildung der Totaloxidaionsprodukte, mit einhergehendem Sauerstoffverbrauch. Bei der Maximaltemperatur von 490 °C werden 1,5 % CO₂ und 0,5 % H₂O gebildet. Es wird außerdem in geringem Maße die Bildung von Kohlenmonoxid beobachtet.

Am Ende der temperaturprogrammierten Reaktionsphase steigen die Volumenanteile der Totaloxidaionsprodukte steil an. Gleichzeitig steigt auch die Massenbilanz des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wieder an (vgl. Abbildung 10-13 im Anhang). Zur besseren Beurteilung der Reaktion werden deshalb stationäre Untersuchungen durchgeführt.

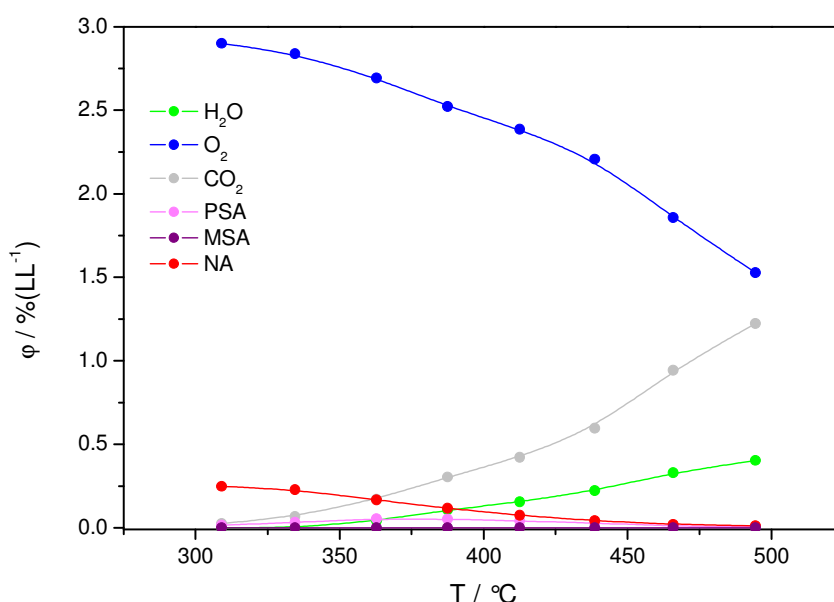


Abbildung 8-51: Katalytische Reaktion von Naphthalin und Sauerstoff an 2 g mit Na₂CO₃ entsprechend 5 % (gg⁻¹) Na modifizierter Katalysator, Volumenstrom 100 ml min⁻¹, 3 % (L L⁻¹) O₂, 0,25 % (L L⁻¹) C₁₀H₈ in Argon.

Die stationären Untersuchungen in Abbildung 8-51 zeigen grundsätzlich eine ähnliche Tendenz wie die transienten Versuche, jedoch werden etwas geringere Mengen an CO₂ und H₂O und überhaupt kein CO produziert. So entsteht trotz vollständigem Umsatz von Naphthalin bei 490 °C nur 1,25 % CO₂, was einer Produktausbeute von nur 50 % entspricht. Diese geringen Produktmengen spiegeln sich auch in den Elementbilanzen dieser Untersuchungen in Abbildung 8-52 wider. Der Sauerstoffverbrauch entspricht dem in den Oxidationsprodukten enthaltenen Sauerstoff. Das anfänglich bei niedrigeren Temperaturen detektierte PSA und MSA wird bei Temperaturen ab 440 °C nicht mehr gefunden.

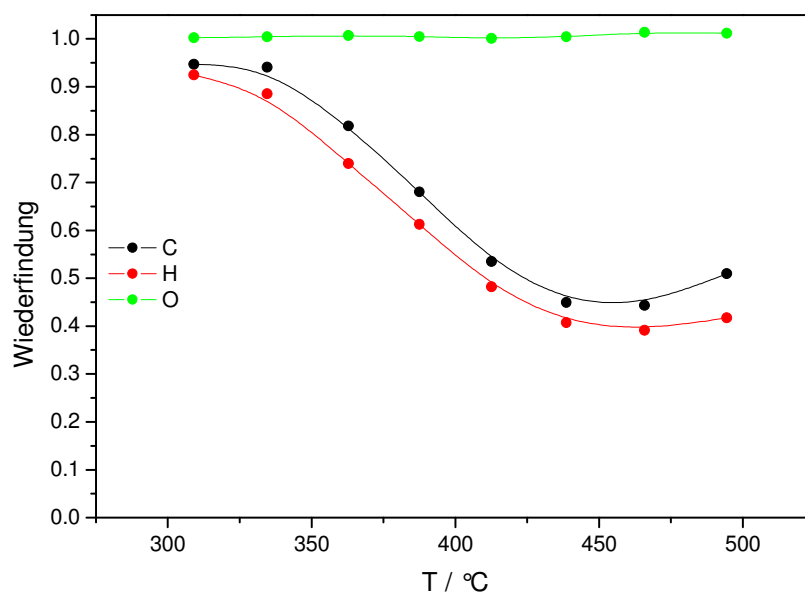


Abbildung 8-52: Elementbilanzen der Elemente C, O und H des in Abbildung 8-51 dargestellten Versuches.

Neben der Bildung der Totaloxidaionsprodukte muss also gleichzeitig auch eine Adsorption der Säureanhydride erfolgen, da insgesamt zu wenig kohlenstoffhaltige Produkte gebildet werden. Denkbar wäre zudem auch eine Verkokung bzw. Rußbildung. Gegen letzteres spricht allerdings die gleichbleibend hohe Aktivität des Katalysators bei den zyklischen temperaturprogrammierten Experimenten.

Um nun die Wirkungsweise der Alkalicarbonate genauer zu untersuchen, wurden erstens Untersuchungen mit Naphthalin und dem Zwischenprodukt MSA am reinen Carbonat durchgeführt. Zweitens wurde eine getrennte Schüttung aus Mischoxidkatalysator, gefolgt von Natriumcarbonat verwendet.

8.3.3. Einfluss von reinem Na_2CO_3

Die in Abbildung 8-53 dargestellte temperaturprogrammierte Reaktion von Naphthalin und Sauerstoff an 100 mg reinem Natriumcarbonat zeigt, dass das Natriumcarbonat auf den Umsatz von Naphthalin keinen Einfluss hat. Dies entspricht ungefähr der Menge Carbonat, die in 1 g modifiziertem Katalysator enthalten sind. Die auftretenden Schwankungen der Naphthalinkonzentration sind dosierungsbedingt.

8 Ergebnisse und Diskussion

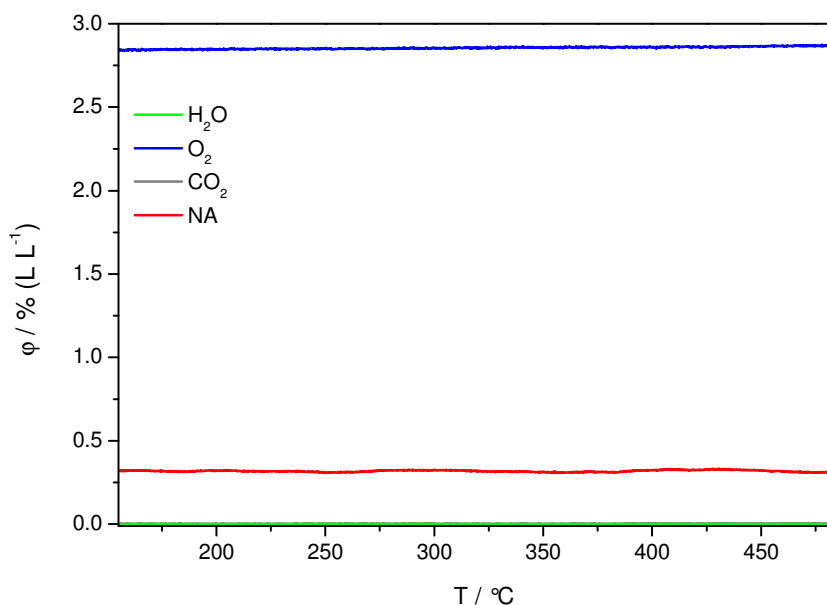


Abbildung 8-53: 100 mg Na₂CO₃, transiente Reaktionsbedingungen, Volumenstrom 100 ml min⁻¹, 3 % (L L⁻¹) O₂, 0,25 % (L L⁻¹) C₁₀H₈ in Argon, Heizrate 10 K min⁻¹.

Die beobachtete Verschiebung des Totalumsatzes von Naphthalin beim Einsatz des mit Natriumcarbonat modifizierten Mischoxides im Vergleich zum reinen Mischoxidkatalysator bzw. das Nichterreichen des Totalumsatzes ist daher wahrscheinlich die Folge einer Adsorption der teiloxidierten Produkte. Diese Adsorption der Zwischenprodukte beeinflusst wiederum indirekt den Naphthalinumsatz, da nun das Naphthalin mit den adsorbierten Zwischenprodukten um aktive Zentren zur Oxidation konkurriert.

Eine Beeinflussung der Umsätze von Wasserstoff und Kohlenmonoxid sowie eines Gemisches beider Synthesegaskomponenten wurde ebenfalls untersucht. Die in Abbildung 8-54 dargestellten Ergebnisse dieser drei Versuche zeigen, dass das Natriumcarbonat allein keine Auswirkungen auf die Synthesegaskomponenten CO und H₂ hat.

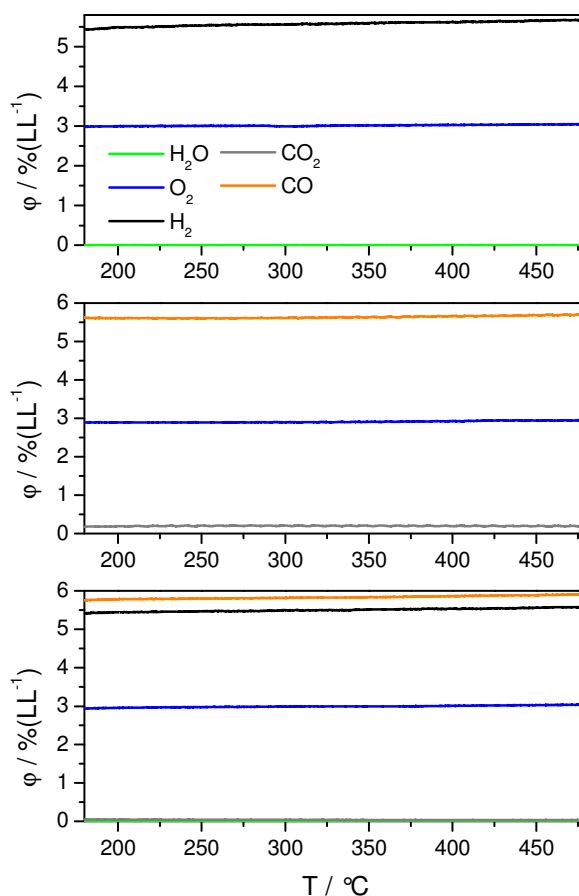


Abbildung 8-54: 100 mg Na_2CO_3 , katalytischen temperaturprogrammierten Reaktionen, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 3 % (L L^{-1}) O_2 , 6 % (L L^{-1}) H_2 (oben), 3 % (L L^{-1}) O_2 , 6 % (L L^{-1}) CO (mitte) und 3 % (L L^{-1}) O_2 , 6 % (L L^{-1}) H_2 und 6 % (L L^{-1}) CO (unten) in Argon, Heizrate 10 K min^{-1} .

Bei der Durchführung einer temperaturprogrammierten Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff am Natriumcarbonat tritt keine Reaktion dieser Gase auf. Das Natriumcarbonat verhält sich bei dieser Reaktion vollständig inert. Bei der Reaktion mit Kohlenmonoxid wird kontinuierlich CO_2 in geringem Volumenanteil von 0,2 % beobachtet. Da dieser Volumenanteil über den gesamten Temperaturbereich konstant bleibt, kann von einem Artefakt wie einer verschobenen Basislinie des CO_2 ausgegangen werden.

Bei Verwendung eines Gemisches aus beiden Synthesegaskomponenten zeigt sich wiederum keine Beeinträchtigung der Eduktkonzentrationen. Na_2CO_3 ist daher zur Modifizierung des Katalysators auch im Hinblick auf den Einsatz in reduzierender Synthesegasatmosphäre geeignet.

8 Ergebnisse und Diskussion

Der Einsatz von 100 mg Na_2CO_3 zur Untersuchung des Verhaltens bezüglich MSA und Sauerstoff liefert ein sehr kompliziertes Bild. Bei der Leerrohrmessung (s. Abbildung 8-32), neigt MSA ab 400 °C zur Bildung von Verkokungen unter CO_2 -Abgabe.

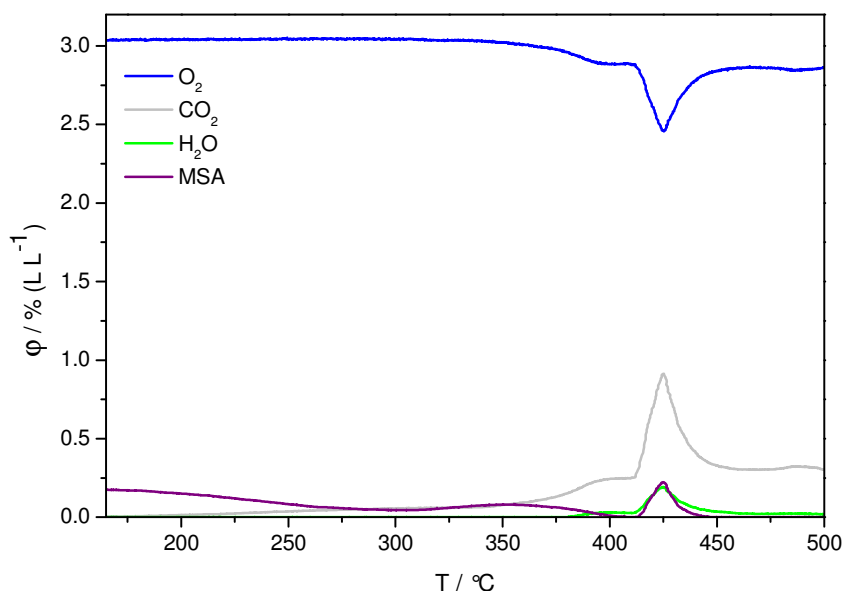


Abbildung 8-55: 100 mg Na_2CO_3 , katalytische temperaturprogrammierte Reaktion von MSA und Sauerstoff, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 3 % (L L^{-1}) O_2 , 0,25 % (L L^{-1}) MSA in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

Am Natriumcarbonat lässt sich ab 175 °C eine kontinuierliche Abnahme der MSA-Konzentration, allerdings ohne Sauerstoffverbrauch, feststellen. Da die Entstehung von Reaktionsprodukten nicht beobachtet wurde, kann eine Adsorption des MSA am Carbonat vermutet werden.

Zwischen 275 und 325 °C erreichen sowohl die ab 200 °C einsetzende geringe CO_2 -Bildung als auch der Rückgang des MSA-Volumenanteils ein Plateau. Anschließend erfolgt nach einem leichten Anstieg der Rückgang des MSA-Volumenanteils bis auf den Wert 0 bei 405 °C. Gleichzeitig erfolgt eine der Leerrohrmessung entsprechende CO_2 -Bildung. Es wird gegenläufig zur Abnahme des MSA-Volumenanteils CO_2 gebildet, bis bei 405 °C ein Volumenanteil von 0,25 % vorliegt. Ein Ausbau der Carbonatprobe zu diesem Zeitpunkt zeigt eine dunkel verfärbte obere Schicht, was auf die Bildung von Adsorbaten und deren Reaktion zu höheren Kohlenwasserstoffen auf der Oberfläche hinweist.

Im Bereich von 410 - 435 °C bildet sich ein Peak mit Wasser- und Kohlendioxidproduktion bei gleichzeitigem Sauerstoffverbrauch. Diese Produkte werden in dem der Totaloxidation von MSA entsprechendem stöchiometrischen Verhältnis von 4:1 gebildet. Gleichzeitig ist

8 Ergebnisse und Diskussion

auch ein Peak von MSA vorhanden, dessen Form und Höhe nahezu identisch zur Wasserbildung ist. Dieses Auftreten von MSA in Verbindung mit der Bildung der Totaloxidaionsprodukte deutet auf eine Desorption von zuvor adsorbiertem MSA von der Carbonatoberfläche unter gleichzeitiger oxidativer Zersetzung hin. Hierfür spricht zudem, dass zu diesem Zeitpunkt temporär mehr Edukte und Produkte im Gas vorhanden sind, als eindosiert werden.

Ab 435 °C erfolgt eine nahezu konstante CO₂-Bildung von 0,3 %. Gleichzeitig wird kein Wasser mehr beobachtet. Daraus lässt sich schließen, dass ab dieser Temperatur die zuvor schon bei der Leerrohrmessung beobachtete Verkokung einsetzt.

Beim Einsatz von 200 mg Na₂CO₃ in Abbildung 8-56 tritt eine deutliche Verbreiterung und Verstärkung des bereits bei der temperaturprogrammierten Reaktion mit 100 mg beobachteten Peaks in Abbildung 8-55 auf. Der sprunghafte Anstieg der CO₂- und H₂O-Konzentrationen beginnt hier bereits bei einer Temperatur von 375 °C und nimmt ab ca. 425 °C ab.

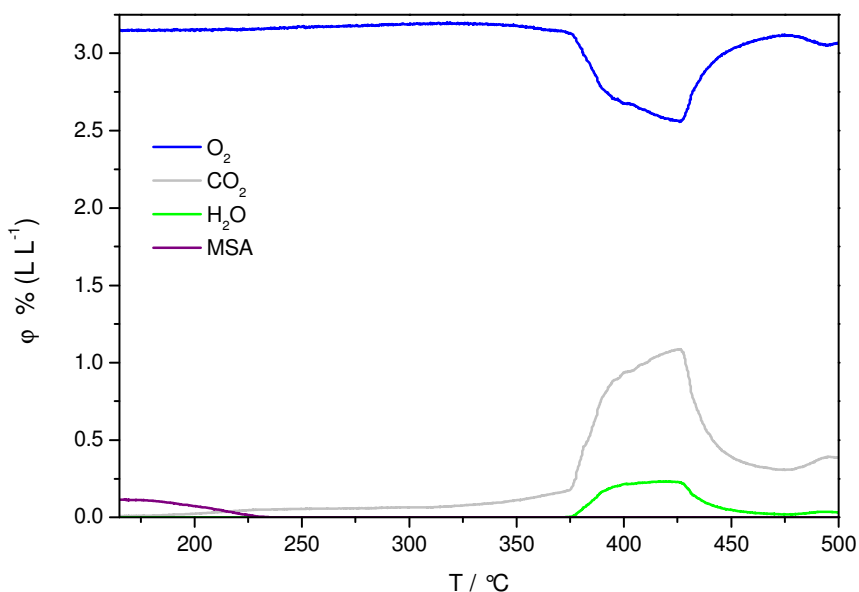


Abbildung 8-56: 200 mg Na₂CO₃, katalytische temperaturprogrammierte Reaktion von MSA und Sauerstoff, Volumenstrom 100 ml min⁻¹, 3 % (L L⁻¹) O₂, 0,25 % (L L⁻¹) MSA in Argon, Heizrate 5 K min⁻¹.

Außerdem kann bei dieser Menge Carbonat bereits bei wesentlich niedrigeren Temperaturen eine vollständige Adsorption des MSA beobachtet werden. So wird schon bei der Anfangstemperatur von 150 °C ein Teil des MSA adsorbiert. Ab ca. 230 °C tritt eine vollständige Adsorption des MSA ein. Die hohe CO₂-Bildung von mehr als 1 % deutet

8 Ergebnisse und Diskussion

wiederum auf eine Desorption des CO_2 von der Oberfläche des Carbonats hin, im Gegensatz zum vorherigen Versuch wird jedoch kein MSA detektiert.

Insgesamt scheint es sich bei den temperaturprogrammierten Reaktionen von MSA mit Sauerstoff am reinen Carbonat um eine Überlagerung von Adsorptions-, Verkokungs-, Desorptions- und Oxidationsvorgängen zu handeln. Aufgrund des komplexen Konzentrationsverlaufs dieser Reaktionen ist eine direkte Ableitung geeigneter Bedingungen für eine Modifikation des Mischoxidkatalysators und eine Charakterisierung des Effektes der Carbonatbeimischung nicht möglich. Vielmehr scheint ein Zusammenwirken beider Katalysatormaterialien die Voraussetzung für eine verbesserte katalytische Wirkung zu sein.

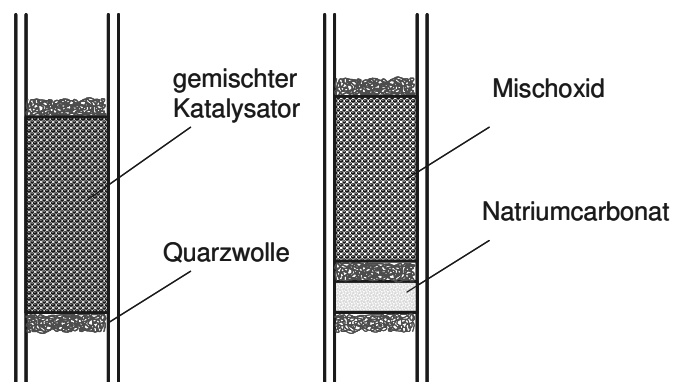


Abbildung 8-57: Schematische Darstellung der verwendeten Schüttungen der durch mechanische Mischung erzeugten Katalysatoren (links) und der getrennt eingebrachten Schüttung aus Mischoxid und Natriumcarbonat (rechts).

Dafür sprechen auch die Ergebnisse des in Abbildung 8-58 gezeigten Versuches, bei dem beide Katalysatormaterialien in einer mit Quarzwolle voneinander getrennten Schüttung eingesetzt wurden (vgl.

Abbildung 8-57). Das Reaktionsgas strömt hierbei zunächst durch eine Schüttung von 900 mg des unbehandelten Mischoxidkatalysators und anschließend durch 100 mg Natriumcarbonat. Diese Anordnung hat den Vorteil, dass hiermit durch den Vergleich mit der gemischten Schüttung aufgeklärt werden kann, ob durch die feine Verteilung beider Materialien bei der Durchmischung ein synergetischer Effekt entsteht.

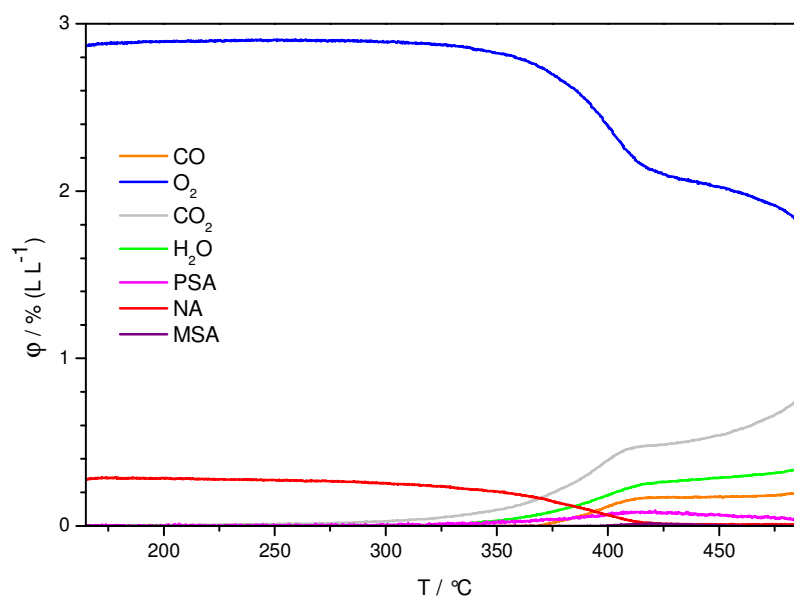


Abbildung 8-58: Getrennte Schüttung aus 900 mg $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ und 100 mg Na_2CO_3 bei der katalytischen temperaturprogrammierten Reaktion von Naphthalin und Sauerstoff, zweite Reaktionsphase, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 3 % (L L^{-1}) O_2 , 0,25 % (L L^{-1}) C_{10}H_8 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

Wie der Abbildung 8-58 entnommen werden kann, unterscheidet sich der Verlauf der Produktbildung bei der getrennten Schüttung deutlich von dem Verlauf bei einer Schüttung von 1 g gemischtem Katalysator, vgl. Abbildung 8-48. So ist eine höhere PSA-Bildung zu erkennen und auch der Verlauf der Naphthalinkurve ähnelt mehr dem Verlauf des Versuches mit reinem Mischoxid. Der Totalumsatz wird bei ca. 415°C erreicht. Das Plateau in der CO_2 - und H_2O -Kurve bei 400°C ist ebenfalls charakteristisch für die Untersuchungen des reinen Mischoxides. Auch die CO_2 -Ausbeute ist geringer als bei der gemischten Probe.

Im Gegensatz zur Reaktion an der gemischten Katalysatorprobe wird deutlich mehr PSA gebildet. Jedoch erfolgt ein Rückgang der PSA-Bildung bereits bei deutlich geringeren Temperaturen als beim reinen Mischoxid. Ursache hierfür kann eine Adsorption mit einer anschließend in geringem Maße stattfindenden Oxidation am Carbonat sein. MSA wird über den gesamten Temperaturbereich nicht detektiert.

Beim Einsatz des mit Natriumcarbonat modifizierten Mischoxidkatalysators muss daher ein synergetischer Effekt vorliegen. Dieser resultiert daraus, dass die Einführung der basischen Zentren aus dem Carbonat in der Nähe der aktiven Zentren des Mischoxides in einer stärkeren Adsorption der teiloxidierten Produkte resultiert. Diese Adsorption erfolgt ohne Ausbildung der thermisch stabilen Säureanhydride durch die Wechselwirkung der OH-Gruppen der

entsprechende Säuren (Phthalsäure und Maleinsäure) mit den basischen Na^+ -Zentren auf der Oberfläche. Die Säuren sind deutlich instabiler als die entsprechenden Anhydride und können daher wesentlich leichter an den aktiven Zentren des Mischoxidkatalysators oxidiert werden.

Da aus den Untersuchungen mit reinem Natriumcarbonat bekannt ist, dass die Zugabe von MSA im gesamten Temperaturbereich zur teilweise irreversiblen Adsorption dieses Stoffes führt, kann auch beim Einsatz der durch mechanische Mischung von Carbonat und Mischoxid hergestellten Katalysatoren davon ausgegangen werden, dass es weiterhin an der Carbonatphase zur irreversiblen Adsorption kommt. Daher schließen die Massenbilanzen des Kohlenstoffs eher schlechter im Vergleich zum unbehandelten Mischoxid.

Ausgehend von diesen Überlegungen wird nun eine Variation des Anteils an Natriumcarbonat und ihre Auswirkung auf die Oxidation von Naphthalin unter Beibehaltung der gewählten Präparationsbedingungen untersucht. Hiermit lässt sich die Anzahl der basischen Zentren im modifizierten Katalysator verändern. Anschließend wird die Art des Carbonates durch den Einsatz der beiden Alkalimetallcarbonate K_2CO_3 und Cs_2CO_3 variiert. Hierdurch lässt sich die Stärke der basischen Zentren erhöhen.

8.3.4. Variation des Carbonatanteils

Der Carbonatanteil wurde zunächst auf einen Natriumgehalt von 10 % bezogen auf den Metallgehalt des Mischoxides erhöht, um zu prüfen, ob eine weitere Verbesserung des Umsatzes zu den Totaloxidaionsprodukten erreicht werden kann. In Abbildung 8-59 sind die beiden Reaktionsphasen beim Einsatz von 1 g mit 10 % Natriumgehalt bezogen auf das Mischoxid dargestellt. In der ersten Reaktionsphase werden hauptsächlich die Totaloxidaionsprodukte gebildet. Beim Erreichen der Maximaltemperatur wird auch ein stöchiometrisch dem Naphthalinumsatz entsprechender Volumenanteil an CO_2 detektiert. Die entstandene Wassermenge liegt mit knapp 0,6 % nur bei rund 60 % der hierfür erwarteten Wassermenge. PSA und MSA werden nicht detektiert.

8 Ergebnisse und Diskussion

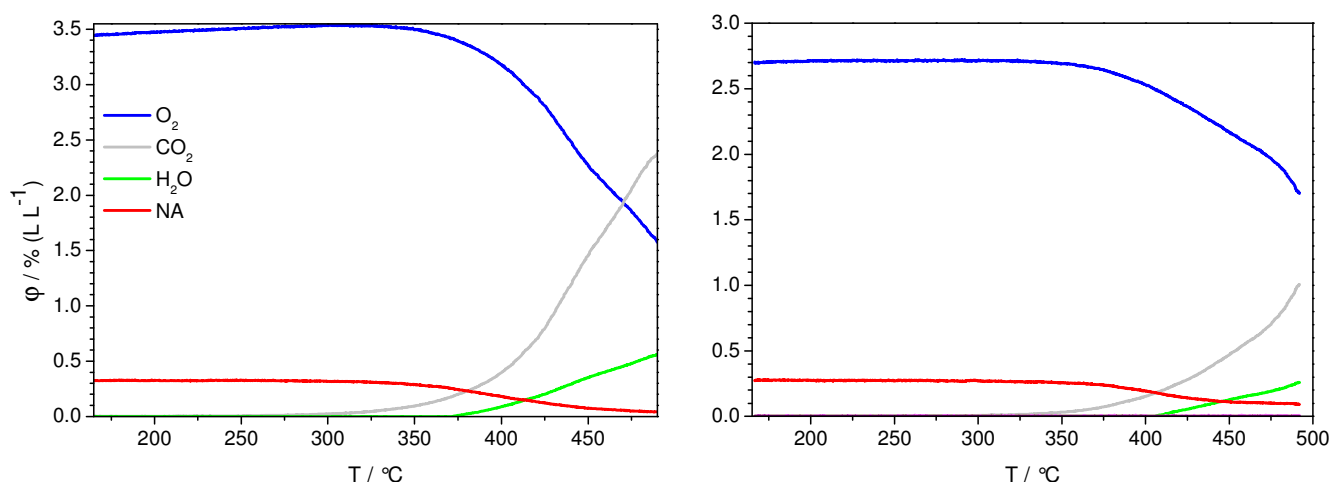


Abbildung 8-59: Reaktionsverlauf der katalytischen temperaturprogrammierten Reaktion von Naphthalin und Sauerstoff, erste (links) und zweite Reaktionsphase (rechts) einer zyklischen temperaturprogrammierten Reaktion, 1 g mit Na_2CO_3 modifizierter Katalysator entsprechend 10 % (g g^{-1}) Natrium, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 3 % (L L^{-1}) O_2 , 0,25 % (L L^{-1}) C_{10}H_8 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

Im Vergleich dazu zeigt die zweite Reaktionsphase einen deutlich veränderten Verlauf. So wird der Totalumsatz von Naphthalin nicht erreicht. Ab einer Temperatur von ca. 450 °C nimmt die Naphthalinkonzentration einen konstanten Wert von 0,12 % an, was nur einem Umsatz von ca. 60 % entspricht. CO_2 und H_2O werden in deutlich geringerem Maße gebildet als zuvor, was auf den geringeren Umsatz von Naphthalin zurückzuführen ist. Dies führt, wie in Abbildung 8-60 zu erkennen ist, auch zu einer schlechten Schließung der Massenbilanzen von Kohlenstoff und Wasserstoff.

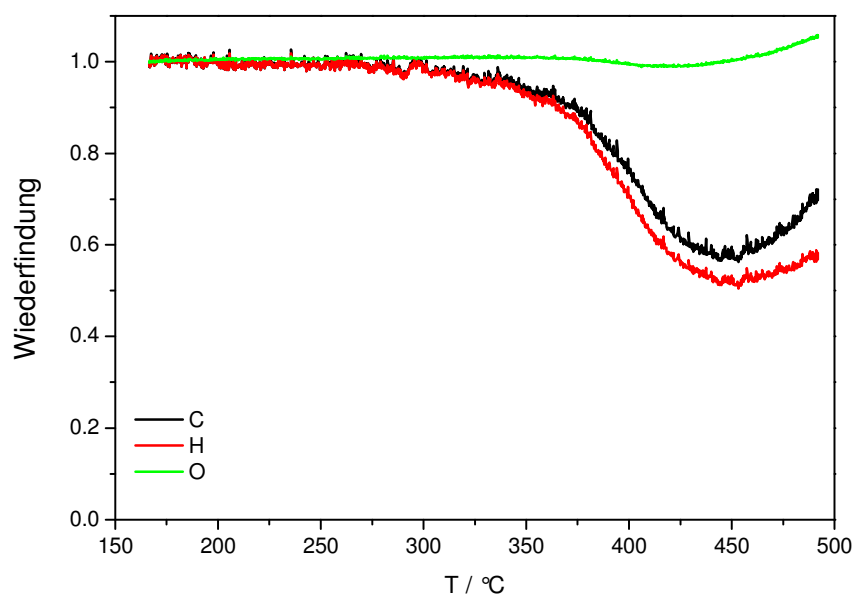


Abbildung 8-60: Massenbilanz der zweiten Reaktionsphase des Versuches in Abbildung 8-59.

Obwohl nur ein Teilumsatz des Naphthalins erreicht wurde, sind die Bilanzen von Wasserstoff und Kohlenstoff schlechter erfüllt als beim unmodifizierten Katalysator bei Totalumsatz des Eduktes. Beim Einsatz einer Schüttung von 2 g des mit 10 % Natriumgehalt modifizierten Katalysators wird dieser Effekt noch deutlicher, vgl. Abbildung 8-62.

So ist in Abbildung 8-61 zu erkennen, dass mit einer Verdoppelung der Katalysatormasse in der zweiten Reaktionsphase zwar ein beinahe vollständiger Rückgang des Naphthalinvolumenanteils erreicht wird, dafür aber nur sehr geringe Mengen an Totaloxidaionsprodukten gebildet werden. PSA und MSA werden nicht detektiert.

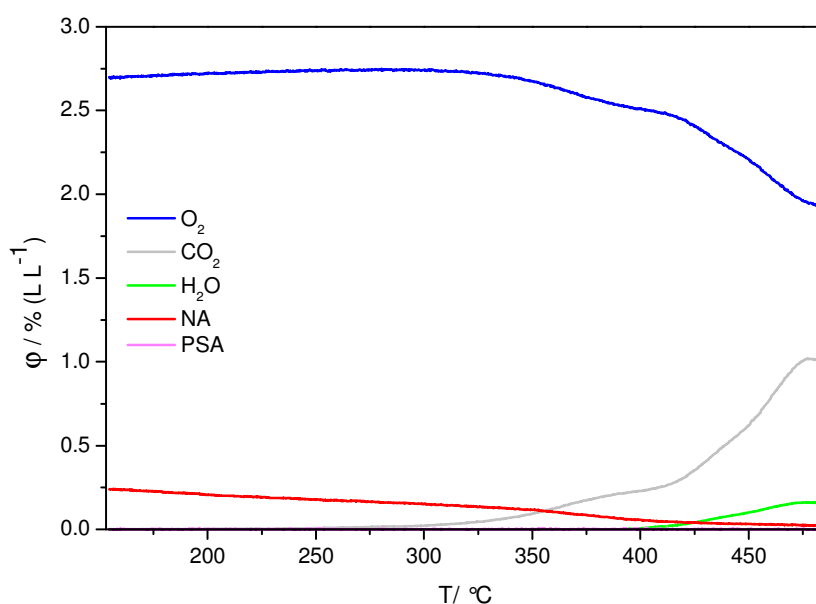


Abbildung 8-61: Zweite Reaktionsphase einer zyklischen katalytischen temperaturprogrammierten Reaktion von Naphthalin und Sauerstoff, 2 g mit Na₂CO₃ modifizierter Katalysator entsprechend 10 % (g g⁻¹) Natrium, Volumenstrom 100 ml min⁻¹, 3 % (L L⁻¹) O₂, 0,25 % (L L⁻¹) C₁₀H₈ in Argon, Heizrate 5 K min⁻¹.

Ein Blick auf die zugehörige Massenbilanz verdeutlicht dies. Wie Abbildung 8-62 entnommen werden kann, ist hier bereits ab der Starttemperatur von 150 °C ein kontinuierlicher, nahezu linear verlaufender Verlust von Kohlenstoff und Wasserstoff in der Gasphase infolge von Adsorption am Natriumcarbonat festzustellen. Dieser hat bei 350 °C bereits knapp 50 % erreicht. Anschließend sinkt die Wiederfindungsrate weiter ab und erreicht bei ca. 420 °C ihr Minimum. Sie beträgt nun nur noch rund 30 % für Kohlenstoff und etwa 20 % für Wasserstoff. Bei 480 °C wird nun wiederum ein Maximalwert von ca. 50 % Wiederfindung für Kohlenstoff und ca. 30 % für Wasserstoff infolge einer Teildesorption und Reaktion des Eduktes bzw. der adsorbierten und daher nicht detektierbaren Zwischenprodukte erreicht.

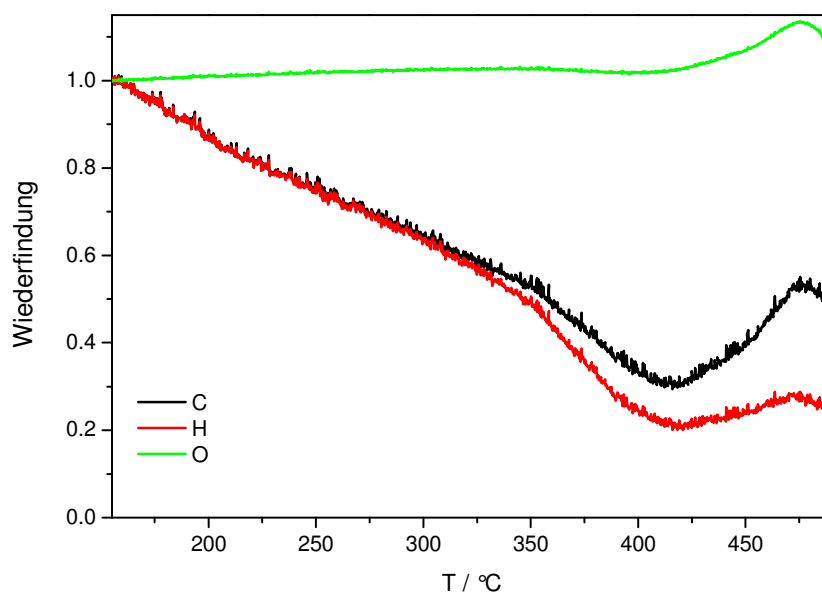


Abbildung 8-62: Massenbilanz des Versuches in Abbildung 8-61.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine Erhöhung des Carbonatanteils im Katalysator nicht zu einer Verbesserung der Eigenschaften hinsichtlich einer vollständigeren Umsetzung des Naphthalins in die Totaloxidaionsprodukte CO_2 und H_2O führt. Es werden im stabilen Zustand des Katalysators geringere Umsätze bzw. zu höheren Temperaturen verschobene Umsatzraten erzielt und die Produktausbeuten sind infolge einer starken Adsorption der Zwischenprodukte stark reduziert. Der größere Carbonatanteil führt also zu einer Verstärkung der bereits zuvor festgestellten Adsorption und Verkokung des Katalysators.

Die erhoffte Verbesserung der Katalysatorperformance infolge einer Bereitstellung einer größeren Zahl von basischen Gruppen in der Nähe der aktiven Zentren des Mischoxides konnte nicht festgestellt werden. Auch die Stabilität des Katalysators ist deutlich herabgesetzt. Im Gegensatz zu den zuvor untersuchten Katalysatoren mit einem Natriumgehalt von 5 % (g g^{-1}) konnte kein reproduzierbares Reaktionsverhalten im Anschluss an die zweite Reaktionsphase beobachtet werden. Die Totaloxidaionsprodukte werden in immer geringerem Maße detektiert, die Zwischenprodukte werden adsorbiert sowie der Totalumsatz des Naphthalins wird erst bei höheren Temperaturen bzw. gar nicht mehr erreicht.

Daher wurde durch eine Verringerung der Natriumcarbonatmenge entsprechend eines Metallgehaltes von 2,5 % Natrium im Verhältnis zum Mischoxid überprüft, ob auf diese Weise eine Verbesserung eintritt. Die Stabilität des Katalysators sollte erwartungsgemäß

8 Ergebnisse und Diskussion

gegeben sein, da sie bei der doppelten Carbonatmenge von 5 % bereits festgestellt wurde, vgl. Abschnitt 8.3.2. Diese Reduzierung des Natriumgehalts könnte auch dazu führen, dass weniger überschüssiges Carbonat in der mechanischen Mischung vorhanden ist. Damit würde eine irreversible Adsorption der Zwischenprodukte und die Verkokung des Katalysators, die infolge dieses Carbonatüberschusses auftreten, verringert werden.

In Abbildung 8-63 sind nun die beiden ersten Reaktionsphasen beim Einsatz einer Katalysatorschüttung von 1 g des mit 2,5 % Natriumgehalt modifizierten Mischoxides abgebildet. In der ersten Reaktionsphase (links) werden neben geringen Mengen PSA, dessen Maximum mit 0,08 % bei 420 °C liegt, die Totaloxidationsprodukte CO_2 und H_2O gebildet. Für den Einfahrvorgang typisch ist ebenfalls die Bildung von Kohlenmonoxid, die in der zweiten Reaktionsphase (rechts) nicht mehr auftritt.

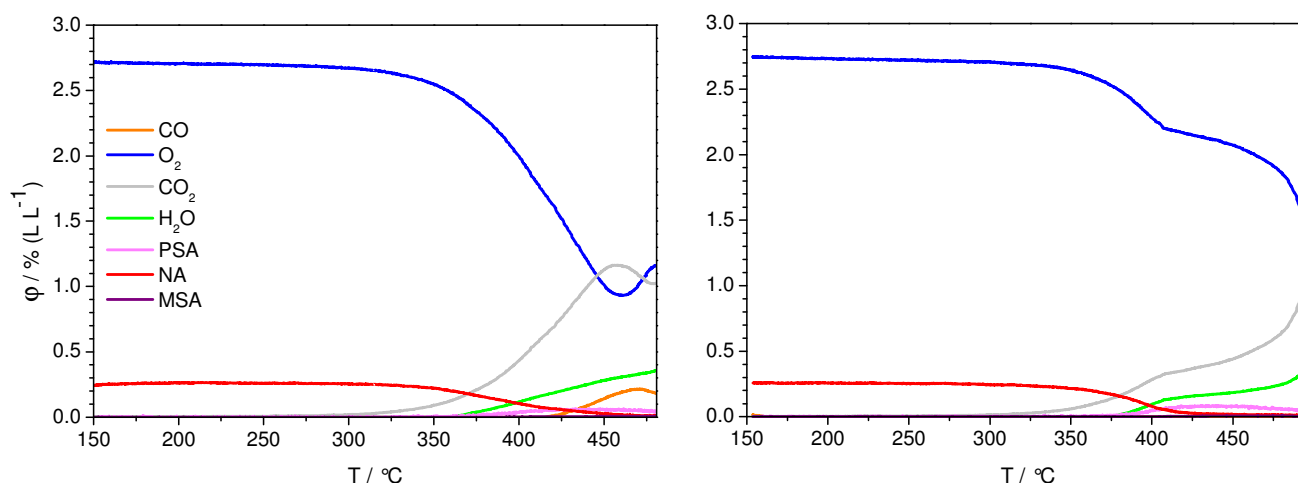


Abbildung 8-63: Reaktionsverlauf der katalytischen temperaturprogrammierten Reaktion von Naphthalin und Sauerstoff, erste (links) und zweite Reaktionsphase (rechts) einer zyklischen temperaturprogrammierten Reaktion, 1 g mit Na_2CO_3 modifizierter Katalysator entsprechend 2,5 % (g g^{-1}) Natrium, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 3 % (L L^{-1}) O_2 , 0,25 % (L L^{-1}) C_{10}H_8 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

In der zweiten Reaktionsphase wird der Totalumsatz des Naphthalins bei 425 °C erreicht. Es wird auch PSA detektiert, wobei der Anteil mit 0,1 % bei 425 °C vergleichsweise gering ist. Beim Rückgang der PSA-Volumenanteile steigen die Anteile der Totaloxidationsprodukte stark an. Gleichzeitig wird entsprechend viel Sauerstoff verbraucht.

Die Massenbilanz des Kohlenstoffs weist im Bereich von 410 – 475 °C einen konstanten Wert von 50 % auf, siehe Abbildung 10-14 im Anhang. Erst danach steigt sie wieder an. Zu diesem Zeitpunkt wird jedoch schon PSA zu CO_2 und H_2O oxidiert. Daraus kann gefolgert werden, dass diese Oxidation verlustfrei abläuft und dass die fehlenden Anteile des Kohlenstoffs und

8 Ergebnisse und Diskussion

des Wasserstoffs in den Massenbilanzen durch andere Vorgänge während der Naphthalinoxidation verursacht werden.

Eine Untersuchung des mit 2,5 % Natriumgehalt modifizierten Mischoxides anhand einer Schüttung von 2 g mit MSA und Sauerstoff zeigt den in der Abbildung 8-64 gezeigten Verlauf. Im Gegensatz zu dem reinem Mischoxid (vgl. Abbildung 8-33) und dem reinen Carbonat (vgl. Abbildung 8-23) ergibt sich ein völlig anderes Bild.

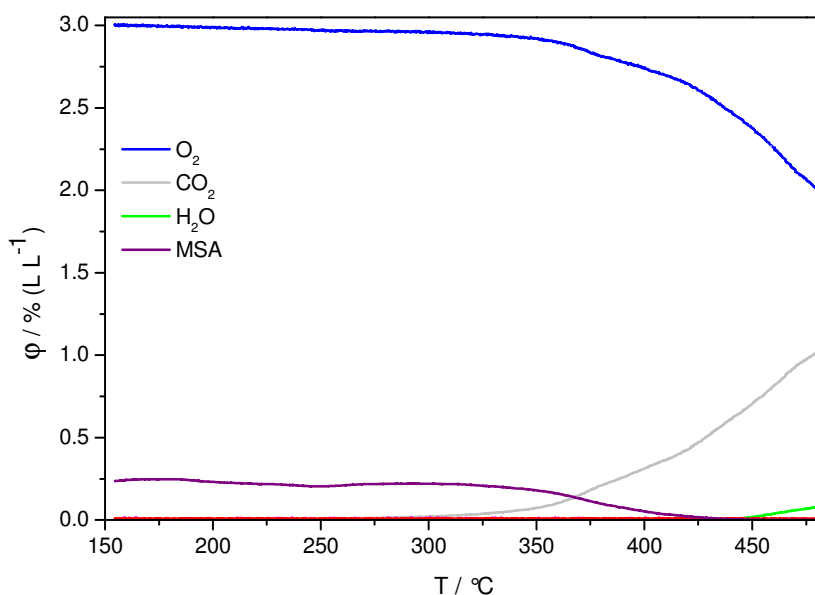


Abbildung 8-64: Reaktionsverlauf der katalytischen temperaturprogrammierten Reaktion von MSA und Sauerstoff, 2 g mit Na₂CO₃ modifizierter Katalysator entsprechend 2,5 % (g g⁻¹) Natrium, Volumenstrom 100 ml min⁻¹, 3 % (L L⁻¹) O₂, 0,25 % (L L⁻¹) MSA in Argon, Heizrate 5 K min⁻¹.

So wird ab 420 °C kein MSA mehr detektiert. Der Volumenanteil des gebildeten CO₂ steigt jedoch mit beginnendem MSA-Rückgang an, hat zum Zeitpunkt des Totalumsatzes bereits 50 % der erwarteten Menge erreicht und liegt bei 480 °C mit 1,1 % über dem stöchiometrisch erwarteten Wert von 1 %. Man kann hier also von einer teilweisen Abreaktion des zunächst adsorbierten MSA ausgehen. Gleichzeitig wird jedoch nur relativ wenig Wasser gebildet. Der theoretisch erwartete Anteil von einem Viertel der entstehenden CO₂-Menge wird nicht gemessen. Möglicherweise verbleiben Hydroxylgruppen auf der Oberfläche des Katalysators und daher wird weniger Wasser detektiert.

Es kann dennoch festgestellt werden, dass mit der Zugabe von Natriumcarbonat mit einem Metallanteil von 2,5 % Natrium die Einbringung von basischen Zentren möglich ist, die zu einer Oxidation des Naphthalins unter verstärkter Bildung der Totaloxidaionsprodukte CO₂

und H_2O führen. Der Carbonatanteil muss dabei noch genauer an die gewünschte Totaloxidation angepasst werden. Auch ist eine Variation der Durchmischungszeit notwendig um zu überprüfen, ob damit eine verbesserte Verteilung der basischen Gruppen am Mischoxid gewährleistet werden kann. Diese könnte zu einer Vermeidung eines Überschusses an Carbonat beitragen, der zu einer Verkokung des Katalysators und damit zu einer schnellen Desaktivierung führt.

8.3.5. Variation der Art des Alkalicarbonats

Da im vorhergehenden Abschnitt die Variation der Carbonatmenge untersucht wurde, mit der das Mischoxid modifiziert wurde, soll nun auf die Stärke der basischen Gruppen eingegangen werden. Da von einem Massenanteil von Natrium von 5 % (bezogen auf das Mischoxid) beim aus Natriumcarbonat und Mischoxid hergestellten Katalysator ausgegangen wurde, weist auch der mit Kaliumcarbonat präparierte Katalysator einen Kaliumanteil von 5 % auf. Das Reaktionsverhalten dieses Katalysators ist in Abbildung 8-65 dargestellt.

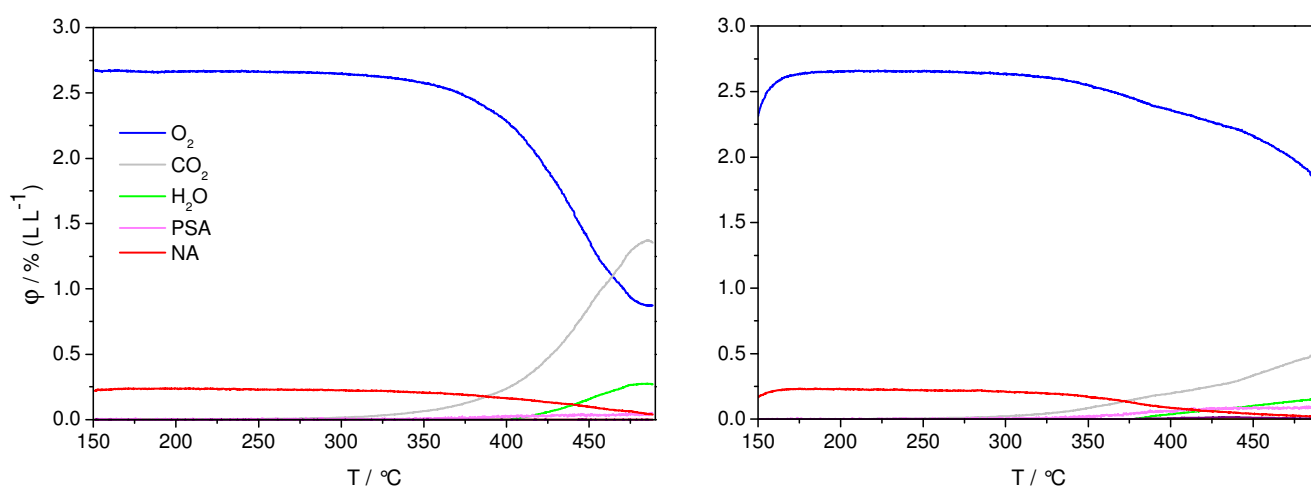


Abbildung 8-65: Reaktionsverlauf der katalytischen temperaturprogrammierten Reaktion von Naphthalin und Sauerstoff, erste (links) und zweite Reaktionsphase (rechts) einer zyklischen temperaturprogrammierten Reaktion, 1 g mit K_2CO_3 modifizierter Katalysator entsprechend 5 % (g g^{-1}) Kalium, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 3 % (L L^{-1}) O_2 , 0,25 % (L L^{-1}) C_{10}H_8 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

Der Naphthalinumsatz dieses Katalysators ist schlechter als bei dem mit dem entsprechenden Natriumgehalt präparierten Katalysator. So wird erst am Ende der zweiten Reaktionsphase bei 475°C der Totalumsatz erreicht. Dann entstehen allerdings im Gegensatz zur ersten Reaktionsphase deutlich niedrigere Mengen an CO_2 und H_2O , dafür aber mehr PSA.

8 Ergebnisse und Diskussion

Da der molare Anteil von Kalium nur bei 45 % liegt, im Gegensatz zu 57 % bei Natrium, kann davon ausgegangen werden, dass die Stärke der basischen Zentren einen wichtigen Einfluss auf die Katalysatorperformance hat. So liegt aufgrund der geringeren Einwaage beim mit K_2CO_3 modifizierten Katalysator weniger überschüssiges Carbonat vor. Dafür spricht, dass mehr PSA im Produktgas gebildet wird. Gleichzeitig sind aber nur sehr niedrige Produktmengen zu finden, was auf eine Adsorption von Zwischenprodukten hindeutet.

Dass die PSA-Kurve ab ca. 425 °C mit gleichzeitigem O_2 -Verbrauch abnimmt und H_2O und CO_2 dann ansteigen, deutet weiterhin auf den oxidativen Abbau des PSA hin. MSA wurde in beiden Reaktionsphasen nicht detektiert.

Durch eine Verringerung des Kaliumcarbonatanteils auf ein Viertel der zuvor eingesetzten Menge wird eine Verbesserung der Katalysatorperformance angestrebt. Bei diesem Carbonatanteil sind damit deutlich weniger Kaliumzentren auf der Katalysatoroberfläche vorhanden. Dadurch soll die Adsorption der Zwischenprodukte PSA und MSA verringert werden. In Abbildung 8-66 ist der Verlauf der zweiten Reaktionsphase dieses Versuches dargestellt.

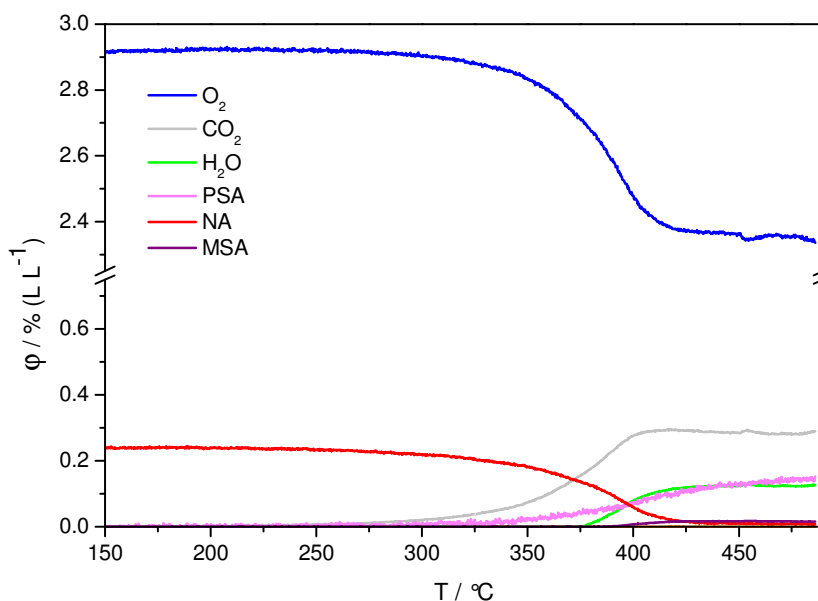


Abbildung 8-66: Zweite Reaktionsphase der katalytischen temperaturprogrammierten Reaktion von Naphthalin und Sauerstoff, 1 g mit K_2CO_3 modifizierter Katalysator entsprechend 1,25 % (g g^{-1}) Kalium, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 3 % (L L^{-1}) O_2 , 0,25 % (L L^{-1}) C_{10}H_8 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

Es zeigt sich jedoch ein den Erwartungen nicht entsprechendes Bild, da nun erhebliche Mengen an PSA produziert werden. Zwar wird der Totalumsatz des Naphthalins bei 425 °C

8 Ergebnisse und Diskussion

erreicht, es wird jedoch bereits mit beginnender Naphthalinoxidation PSA gebildet. Der Volumenanteil des PSA nimmt über den gesamten betrachteten Temperaturbereich kontinuierlich zu und beträgt bei der Maximaltemperatur von 480 °C ca. 0,15 %. Die hohe Produktion von PSA geht mit niedriger CO₂- und H₂O-Bildung einher. Beide Gase zeigen im Temperaturbereich von 425 – 480 °C einen konstanten Verlauf der Volumenanteile. Eine Oxidation des Phthalsäureanhydrids kann daher ausgeschlossen werden.

Wie aus Abbildung 8-67 ersichtlich wird, ist die Selektivität zu PSA im gesamten Temperaturbereich sehr hoch. Sie steigt auch nach Erreichen des Totalumsatzes von Naphthalin weiterhin bis zu einem Wert von 60 % bei 480 °C an.

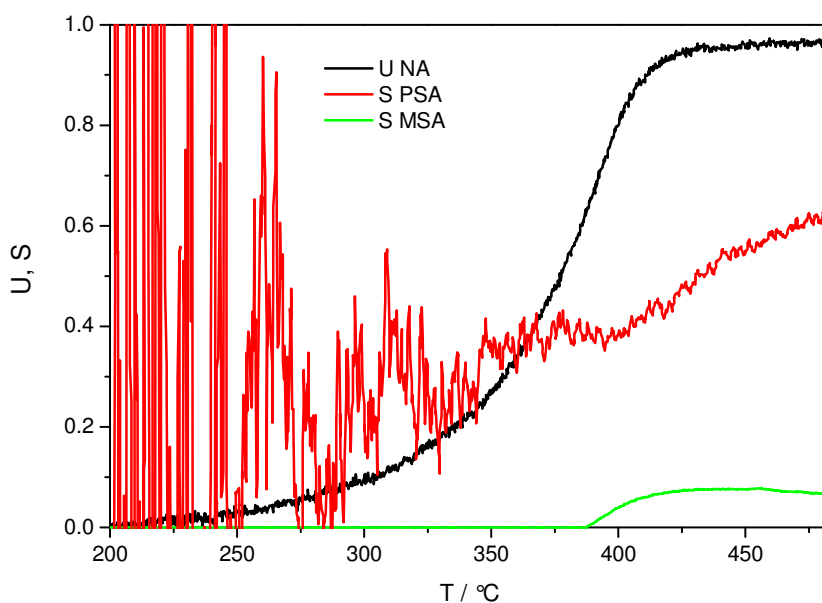


Abbildung 8-67: Umsatz von Naphthalin sowie Selektivität zu PSA und MSA des in Abbildung 8-66 dargestellten Versuches.

Die Selektivität zu MSA ist hingegen vergleichsweise gering. MSA wird erst bei Temperaturen über 385 °C mit einer maximalen Selektivität von ca. 9 % bei rund 440 °C gebildet.

Die Verringerung des Kaliumcarbonatanteils auf 1,25 % (gg⁻¹) führt also nicht zu einer Verbesserung der katalytischen Performance. Ursache hierfür ist möglicherweise eine zu starke und damit irreversible Adsorption der Säureanhydride an den basischen Zentren auf der Katalysatoroberfläche. Daraus resultiert der Verlust der den Abbau der Säureanhydride begünstigenden Wirkung der basischen Zentren. Es wird im Gegenteil eine Verschlechterung der Produktverteilung durch die hohe PSA-Bildung hervorgerufen.

8 Ergebnisse und Diskussion

Der Einsatz von Cäsiumcarbonat anstelle des Kaliumcarbonats bestätigt diese Ergebnisse. Wie in Abbildung 8-68 zu erkennen ist, werden auch beim Einsatz dieses Katalysators mit einem Cäsiumanteil von 0,75 % (g g^{-1}), bezogen auf den Metallgehalt, neben einem hohen Volumenanteil an PSA nur geringe Mengen der Totaloxidaionsprodukte CO_2 und H_2O detektiert.

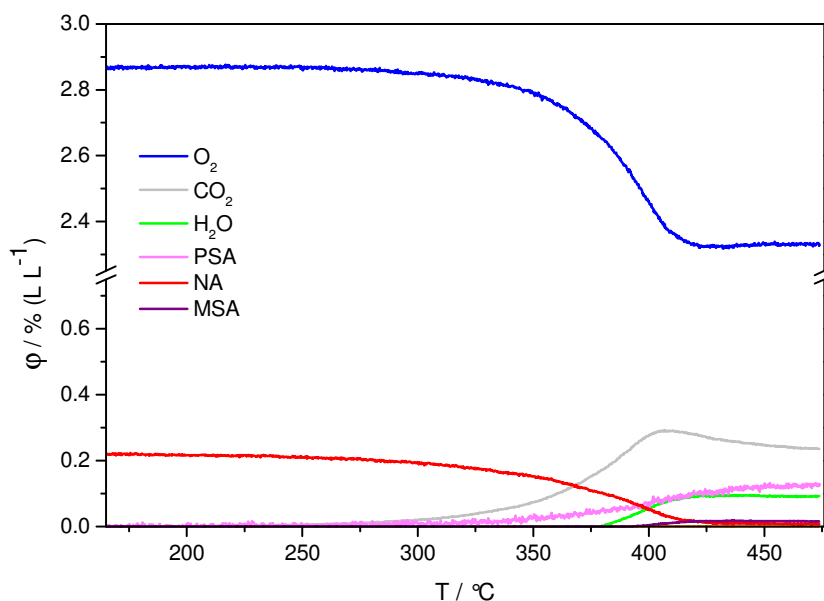


Abbildung 8-68: Zweite Reaktionsphase der katalytischen temperaturprogrammierten Reaktion von Naphthalin und Sauerstoff, 1 g mit Cs_2CO_3 modifizierter Katalysator entsprechend 0,75 % (g g^{-1}) Cäsium, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 3 % (L L^{-1}) O_2 , 0,25 % (L L^{-1}) C_{10}H_8 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

Bei diesem Versuch ist sogar ein leichter Rückgang der CO_2 - und H_2O -Produktion nach dem Erreichen des Totalumsatzes von Naphthalin bei ca. 420°C zu beobachten. Ein Blick auf das Umsatz- und Selektivitätsdiagramm in Abbildung 8-69 zeigt einen fast identischen Verlauf wie beim Versuch mit 1,25 % (g g^{-1}) Kalium in Abbildung 8-67.

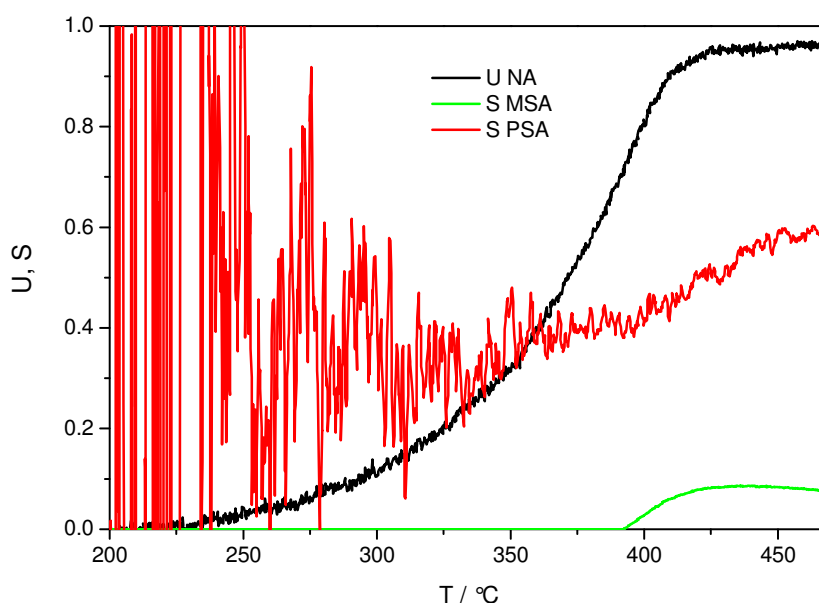


Abbildung 8-69: Umsatz von Naphthalin sowie Selektivität zu PSA und MSA des in Abbildung 8-68 dargestellten Versuches.

Bereits bei geringen Naphthalinumsätzen wird eine starke Bildung von PSA beobachtet. Auch nach Erreichen des Totalumsatzes steigt die Selektivität zu PSA weiterhin an. Möglicherweise wird durch die Zugabe der basischen Zentren die Bildung des mit dem verwendeten Versuchsaufbau nicht detektierbaren Zwischenproduktes Naphthochinon verhindert.

Die Variation der Alkalimetallcarbonate hat somit ein eindeutiges Resultat ergeben. Es konnte in diesem Abschnitt gezeigt werden, dass die Stärke der auf der Katalysatoroberfläche eingebrachten basischen Zentren großen Einfluss auf das Produktspektrum der katalytischen Oxidation von Naphthalin am $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ -Katalysator hat. So führen zu starke basische Zentren zu einer irreversiblen Bindung der Säureanhydride, die eine Verschlechterung der Katalysatorperformance zur Folge hat. Dieser Effekt ist umso größer, je stärker die basischen Zentren sind.

Die Einführung von vergleichsweise schwachen basischen Zentren auf der Katalysatoroberfläche hat jedoch einen sehr positiven Effekt auf die Bildung der Totoxidationsprodukte.

8.3.6. Zusammenfassung der Untersuchungen an modifizierten Mischoxiden

Mit der Modifikation des Katalysators konnte die Produktverteilung der selektiven katalytischen Oxidation von Naphthalin beeinflusst werden. Es gelingt mit der Einführung von

8 Ergebnisse und Diskussion

Alkalimetallzentren am Katalysator die zuvor getroffene Annahme, dass diese zu einer Verringerung der Bildung von PSA und MSA beitragen, zu bestätigen.

Es konnten mehrere für eine weitere Katalysatoroptimierung wichtige Beobachtungen gemacht werden:

- Der oxidative Abbau von PSA und MSA zu den Totaloxidaionsprodukten CO_2 und H_2O konnte an mit NaOH modifizierten Katalysatoren bei Temperaturen deutlich unter $500\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet werden.
- Auch der Einsatz von mittels mechanischer Mischung von $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1$ -Oxid mit Alkalimetallcarbonaten hergestellten Katalysatoren zeigt eine Verbesserung der katalytischen Performance.
- Anhand von Untersuchungen an reinem Natriumcarbonat wird festgestellt, dass das Zusammenwirken beider Katalysatorkomponenten einen günstigen Einfluss auf die Oxidation von Säureanhydriden hat.
- Neben der Menge an zugegebenem Carbonat spielt auch die Stärke der dadurch eingeführten basischen Zentren eine wichtige Rolle hinsichtlich des Produktspektrums.
- Ein zu hoher Carbonatanteil führt zu einer Desaktivierung des Katalysators infolge starker Adsorption der Zwischenprodukte PSA und MSA.
- Die besten Ergebnisse hinsichtlich einer möglichst geringen Bildung von PSA und MSA wurden mit Natriumcarbonat erzielt. Hier bilden sich beim höchsten Sauerstoffverbrauch die meisten Totaloxidaionsprodukte. Die Verwendung von Kalium- oder Cäsiumcarbonat führt zu geringer Totaloxidation und sehr hohen PSA-Selektivitäten.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Teerentfernung aus biogenem Synthesegas innerhalb eines BtL-Konzeptes zur Synthese von Kraftstoffen aus Biomasse. Dabei wird aus Gründen der Energieeffizienz des Gesamtprozesses eine Heißgasreinigung im Temperaturbereich von 400 – 600 °C angestrebt.

Die nach dem Stand der Technik bekannten physikalischen Verfahren zur Teerentfernung scheiden aufgrund ihrer niedrigen Abscheidegrade und der niedrigen Einsatztemperaturen aus. Eine thermisch induzierte Teerentfernung hingegen erfordert Temperaturen von über 1300 °C und damit ein zusätzliches Aufheizen des Synthesegases und ist daher ebenfalls nicht geeignet. Die katalytische Teerentfernung mittels Cracking oder Reformierung wurde in den letzten Jahren intensiv erforscht. Für die geforderte hohe Reinheit des Gases sind nahezu vollständige Umsätze notwendig, die jedoch erst bei Temperaturen von 900 °C erreicht werden. Daher ist die katalytische Oxidation des Teeres Gegenstand dieser Arbeit. Mit dieser Methode soll bei Zugabe geringer Mengen Sauerstoff der Teer im geforderten Temperaturbereich selektiv oxidiert werden. Ein gleichzeitiger Umsatz der Synthesegaskomponenten Kohlenmonoxid und Wasserstoff darf nicht erfolgen. Ein Katalysatorsystem, dass diesen Anforderungen entspricht, sind die Mo/V/W-Mischoxide. Von diesen Katalysatoren ist bekannt, dass sie einen großen Aktivitätsunterschied bezüglich einer Reduktion durch Wasserstoff im Vergleich zu Acrolein besitzen ^[Kun-2004].

Die Aufgabe besteht nun in einer Untersuchung der Eignung dieser Katalysatoren hinsichtlich der selektiven katalytischen Teeroxidation im Bereich von 250 - 600 °C. Dabei stehen zwei Aspekte im Vordergrund: Zum einen die unerwünschte Oxidation der Synthesegaskomponenten CO und H₂ und zum anderen die erwünschte Oxidation des Teeres anhand der Teermodellsubstanz Naphthalin. Die experimentelle Vorgehensweise wird in Abbildung 9-1 zusammengefasst.

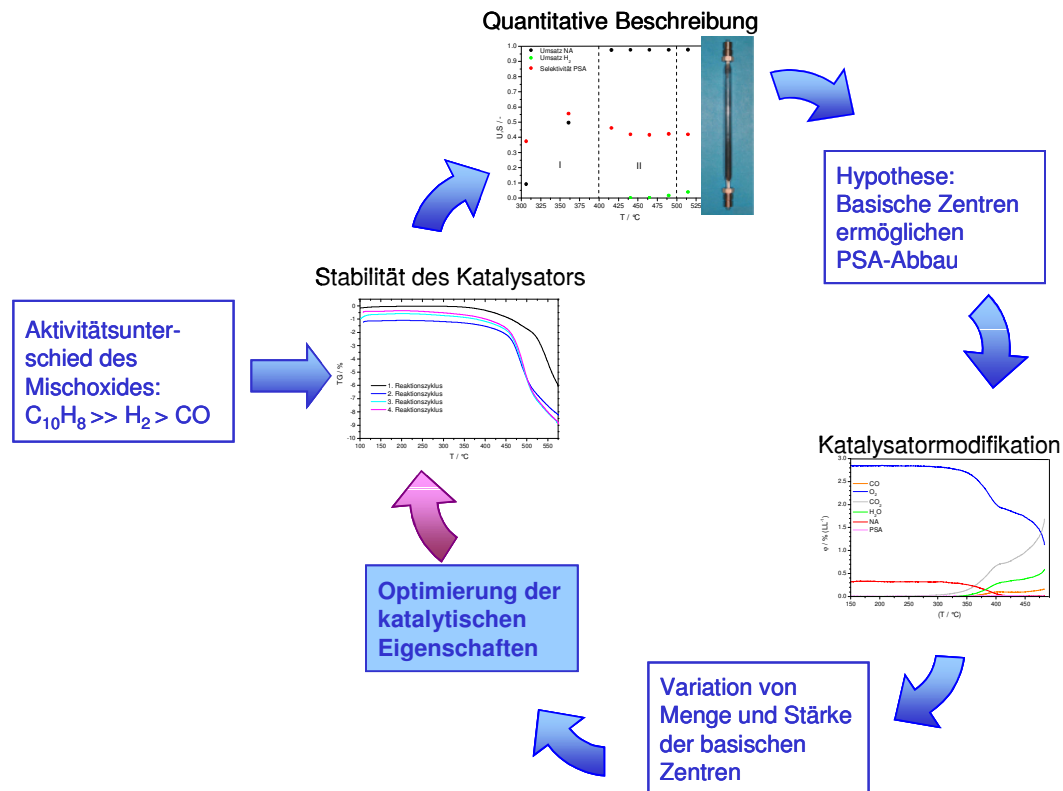


Abbildung 9-1: Zusammenfassung der Ergebnisse und die daraus abgeleitete experimentelle Vorgehensweisen.

Es wird daher zunächst qualitativ mittels TG/DTA-Analyse überprüft, ob solch ein Aktivitätsunterschied des $Mo_8V_2W_1O_x$ -Mischoxides auch bei der Reduktion durch Naphthalin in Vergleich zu Wasserstoff sowie Kohlenmonoxid besteht. Der Aktivitätsunterschied kann durch Reduktion mit dem Sondenmolekül direkt über den Massenverlust der Katalysatorprobe bestätigt werden. Es tritt keine Massenabnahme bei der temperaturprogrammierten Reduktion mit CO auf und nur ein geringer Massenverlust von 1,3 % beim Einsatz von Wasserstoff. Der mit Naphthalin erzielte Massenverlust des Katalysators liegt mit 7 % um das 5,4-fache höher.

Die Stabilität des Mischoxiddkatalysators kann anhand mehrfacher Wiederholungen der temperaturprogrammierten Reduktion ebenfalls gezeigt werden, so trat ab dem zweiten Reduktionszyklus ein stabiles Verhalten des Katalysators auf.

Ausgehend von diesen Versuchen wird anschließend eine quantitative Beschreibung des katalytischen Verhaltens bezüglich der Oxidation von CO, H_2 und Naphthalin im Strömungsrohrreaktor mit angeschlossenem Massenspektrometer durchgeführt. Diese liefert anhand temperaturprogrammierter Reaktionen eine Eingrenzung des Temperaturbereiches, in dem die Teerentfernung durchzuführen ist.

Aufgrund der Umsetzung von H_2 zu H_2O , die bei stationärer Versuchsführung ab einer Temperatur von 512 °C mit einem Umsatz von 5 % beim Einsatz einer Katalysatorschüttung

9 Zusammenfassung und Ausblick

von 2 g für eine Synthesegasreinigung nicht mehr akzeptabel ist, muss die Teerentfernung unterhalb dieser Temperatur erfolgen. Die Umsätze von CO liegen deutlich niedriger und erreichen in den stationären Experimenten maximal 1,75 % bei 512 °C und 8 % bei 575 °C beim Einsatz von 2 g Katalysatorschüttung.

Der Totalumsatz des Naphthalins erfolgt bei einer Aufgabe von 0,25 % (L L^{-1}) Naphthalin im Eduktgas bei einer Temperatur von 410 °C. Es entstehen allerdings nicht nur die Totaloxidaionsprodukte CO_2 und H_2O , sondern als teiloxidierte Produkte Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid mit Ausbeuten von maximal 50 % bei 400 - 510 °C bzw. 30 % bei 1 g Katalysator und stationärer Versuchsführung. Diese Produkte liegen stabil in der Gasphase vor und werden erst bei Temperaturen oberhalb von 540 °C thermisch zersetzt.

Die Aktivierungsenergien der katalytischen Oxidation von H_2 , CO und C_{10}H_8 weisen folgende Tendenz auf:

$$\text{H}_2: 90 \text{ kJ mol}^{-1} > \text{CO}: 85 \text{ kJ mol}^{-1} > \text{C}_{10}\text{H}_8: 38 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Eine aufgrund der geringen Naphthalinkonzentrationen durchgeführte Überprüfung der Stofftransportabhängigkeit der gemessenen Werte zeigt nur einen geringen Einfluss des Stofftransportes bei einer Temperatur von 440 °C.

Das $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ -Mischoxid erweist sich für einen Einsatz zur oxidativen katalytischen Teerentfernung aus Synthesegas grundsätzlich geeignet, da im Temperaturbereich bis 500 °C der Totalumsatz des Naphthalins bei vernachlässigbarem Umsatz von H_2 und CO erfolgt. Bei der Oxidation des Wasserstoffes wird eine Abhängigkeit des Umsatzes vom im Reaktionsgas vorhandenen Volumenanteil des Sauerstoffes festgestellt. Eine weitere Reduzierung des Wasserstoffumsatzes durch eine auf die Naphthalinoxidation optimierte Sauerstoffzugabe wäre also möglich.

Die Produktverteilung der katalytischen Naphthalinoxidation ist für eine Teerentfernung in Synthesegas noch nicht geeignet, da gebildetes PSA und MSA vom Katalysator desorbieren und stabil in der Gasphase vorliegen. Die Blindmessung ohne Katalysator mit MSA und Sauerstoff zeigt eine Verkokung des Reaktors und somit die Bildung von Aufbauprodukten. Der Katalysator hingegen stabilisiert das MSA. Mit PSA konnten keine Untersuchungen durchgeführt werden.

Eine Änderung der Katalysatoreigenschaften ist dahingehend notwendig, dass die PSA- und MSA-Bildung verhindert wird bzw. die Oxidation dieser Moleküle zu den Totaloxidationsprodukten ermöglicht wird.

Es wird davon ausgegangen, dass die Ursache für die Bildung von PSA und MSA in der Desorption dieser Moleküle von der Katalysatoroberfläche liegt. Daher wird die Hypothese aufgestellt, dass durch die Einführung von basischen Gruppen in der Nähe der aktiven Zentren des Katalysators die wesentlich instabilere Phthalsäure am Katalysator vorliegt und dort oxidiert werden kann. Phthalsäureanhydrid wird in diesem Falle nicht gebildet. Für Maleinsäureanhydrid gilt dies entsprechend.

Eine Überprüfung dieser Hypothese erfolgt mittels einer Imprägnierung der Mischoxidkatalysatoren mit Natronlauge entsprechend eines 3 %igen (g g^{-1}) Metallionenanteils bezogen auf das Mischoxid. Die getroffenen Annahmen bezüglich der Reaktion können auf diese Weise bestätigt werden, da dieser Katalysator nun eine andere Produktverteilung zeigt.

Es werden zwar weiterhin PSA und MSA gebildet, jedoch erfolgt nun der geforderte oxidative Abbau dieser Moleküle. Das Maximum der PSA-Bildung liegt nun bei Temperaturen von $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ und somit deutlich unterhalb der Temperatur, bei der die thermische Zersetzung beginnt. Mit dem Rückgang des PSA-Volumenanteils in der Gasphase geht ein vermehrter Sauerstoffverbrauch sowie die verstärkte Bildung der Totaloxidationsprodukte CO_2 und H_2O sowie CO einher. MSA wird sowohl direkt als auch als Folgeprodukt der PSA-Oxidation gebildet, bevor es ebenfalls oxidiert wird.

Der Katalysator ist weiterhin temperaturstabil und zeigt keinen Rückgang der Aktivität. Da die Tränkung des Katalysators infolge von Verklumpungen zu einer Verringerung der zur Verfügung stehenden Oberfläche führt, wird eine alternative Präparationsmethode angewendet. Die Einführung basischer Zentren erfolgt über die Herstellung mechanischer Mischungen des Mischoxides mit Alkalimetallcarbonaten. Auf diese Weise ist es möglich, die Menge und die Stärke der basischen Zentren zu variieren. Es werden außerdem Untersuchungen an reinem Natriumcarbonat durchgeführt, um Erkenntnisse über die Wirkungsweise der Carbonate zu gewinnen.

Die Variation der Carbonatmenge hat gezeigt, dass der Katalysator bei zu hoher Carbonatzugabe deaktiviert. Es wird PSA in hohem Maße adsorbiert, jedoch werden nur wenig Oxidationsprodukte daraus gebildet. Der Naphthalinumsatz geht dadurch zurück.

Die Stärke der basischen Zentren spielt ebenfalls eine wichtige Rolle bei der Katalysatoroptimierung. Das Einbringen von Kalium und Cäsium-Zentren in vergleichsweise geringen Anteilen hat einen nachteiligen Effekt, da diese Zentren zu einer zu starken Adsorption der Säureanhydride führen, die nicht oxidiert werden.

Aus den Ergebnissen der Katalysatormodifikation können wichtige Erkenntnisse für eine weitere Optimierung des Katalysators abgeleitet werden:

- Da mit Natriumcarbonat die besten Ergebnisse erzielt werden, könnte der Einsatz von Lithiumcarbonat eine Verbesserung bewirken.
- Eine feinere Variation der Carbonatmenge bietet weiteres Optimierungspotenzial.
- Der Katalysator wird im Rahmen dieser Arbeit für den Einsatz als Schüttung agglomeriert. Durch eine Trägerung als Schalenkatalysator, d.h. als Schicht auf einem nichtporösen Material aufgebracht, könnte die benötigte Katalysatormenge deutlich reduziert werden. Außerdem würde auf diese Weise eine mechanisch stabile Form erreicht, die auch den Anforderungen in größeren Anlagen entspricht.
- Neben Naphthalin sollten weitere Teermodellsubstanzen eingesetzt werden. Die Oxidation von Benzol sollte über einen analogen Reaktionsweg zu Maleinsäureanhydrid und anschließend zu den Totaloxidationsprodukten ablaufen^[Dix-1960]. Einfach substituierte Aromaten wie beispielsweise Methylnaphthalin oder Toluol sollten ebenfalls zersetzt werden können.
- Der Einfluss des Druckes, bei dem die Reaktion abläuft, ist bisher nicht untersucht worden. Durch eine Erhöhung des Systemdruckes könnte die Desorption des PSA und MSA vermindert werden.
- Ein wichtiger Schritt auf dem Weg zur Katalysatorentwicklung ist die Erprobung des Systems im Realgas. Wenn ausreichend Informationen an den Einzelsubstanzen unter Modellgasatmosphäre gesammelt worden sind, kann ein Übergang auf einen realen Teer mit dessen komplexer Zusammensetzung erfolgen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen an den Mischoxidkatalysatoren haben gezeigt, dass der Einsatz von modifizierten Mischoxidkatalysatoren zur selektiven oxidativen katalytischen Teerentfernung in heißem Synthesegas grundsätzlich möglich ist. Zur Entwicklung eines technisch einsetzbaren Katalysators sind jedoch noch weitergehende Untersuchungen notwendig.

10. Anhang

Literatur

- [Abu-2004] Abu El-Rub, Z., Bramer, E.A., Brem, G.: *Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes*, Industrial & Engineering Chemistry Research, 43, 6911-6919, **2004**.
- [And-1979] Andrushkevich, T.V., Plyasova, L.M., Kuznetsova, G.G., Bondareva, V.M., Gorshkova, T.P., Olenkova, I.P., Lebedeva, N.I.: *Catalytic properties of the vanadium-molybdenum oxide system for acrolein oxidation*, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 12(4), 463-467, **1979**.
- [Azn-1993] Aznar, M.P., Corella, J., Delgado, J., Lahoz, J.: *Improved Steam Gasification of Lignocellulosic Residues in a Fluidized Bed with Commercial Steam Reforming Catalysts*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 32, 1-10, **1993**.
- [Azn-1998] Aznar, M.P., Caballero, M.A., Gil, J., Martín, J.A., Corella, J.: *Commercial Steam Reforming Catalysts to Improve Biomass Gasification with Steam-Oxygen mixtures. 2. Catalytic Tar Removal*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 37, 2668-2680, **1998**.
- [Bae-2006] Baerns, M., Behr, A., Brehm, A., Gmehling, J., Hofmann, H., Onken, U., Renken, A.: *Technische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [Bae-1999] Baerns, M., Hofmann, H., Renken, A.: *Chemische Reaktionstechnik*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [Baj-2001] Bajohr, S., Reimert, R.: *Katalytische Reinigung von Rohgasen aus der Pyrolyse und der Vergasung von Biomasse und Müll*, Chemie-Ingenieur-Technik, 73 (8), 1068-1071, **2001**.
- [Bak-1987] Baker, E.G., Mudge, L.K., Brown, M.D.: *Steam Gasification of Biomass with Nickel Secondary Catalysts*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 26, 1335-1339, **1987**.
- [Ban-1997] Bangala, D.N., Abatzoglou, N., Martin, J.P., Chornet, E.: *Catalytic Gas Conditioning: Application to Biomass and Waste Gasification*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 36, 4184-4192, **1997**.
- [Ban-2003] Bandi, A.: *Verfahrensübersicht: Gasreinigungsverfahren*, in: Fachtagung Regenerative Kraftstoffe - Entwicklungstrends, Forschungs- und Entwicklungsansätze, Perspektiven, Forschungsverbund Sonnenenergie, Tagungsband, 124-131, Stuttgart, **13. - 14.11.2003**.
- [Ber-2003] R. Berger, K. R. G. Hein: *Verfahrensübersicht: Synthesegaserzeugung aus Biomasse*, in: Fachtagung Regenerative Kraftstoffe - Entwicklungstrends, Forschungs- und Entwicklungsansätze, Perspektiven, Forschungsverbund Sonnenenergie, Tagungsband, 114-123, Stuttgart, **13. - 14.11.2003**.
- [Bha-1990] Bhatia, S., Beltramini, J., Do, D.D.: *Temperature Programmed Analysis and its Applications in Catalytic Systems*, Catalysis Today, 7, 309-445, **1990**.

- [Böh-1999] Böhling, R., Drochner, A., Fehlings, M., König, D., Vogel, H.: *Concentration Programmed Reaction, a method to evaluate the potential of application of transient process control in partial oxidations*, Chemical Engineering and Technology, 22, 747 - 750, **1999**.
- [Boc-2006] Bockey, D.: *Biodiesel und pflanzliche Öle als Kraftstoffe – aus der Nische in den Kraftstoffmarkt*, Union zur Förderung von Öl- und Proteinpflanzen, Eigenverlag, Berlin, **2006**.
- [Bol-2007] Bolhär-Nordenkamp, M.: *Arbeitsbericht der Projektgemeinschaft Biomassevergasung – Hersteller und Marktbetrachtung der thermo-chemischen Umwandlung von Biomasse*, http://www.hessenenergie.net/Info-Bereiche/Biomasse_Holz/Verstromung-fester-Biomasse/Biomassevergasung1-Hersteller-%20und%20Marktbetrachtung.pdf, Datum des Zugriffs: **22.08.2007**.
- [Bra-1998] Brandt, P. Henriksen, U.: *Decomposition of tar in pyrolysis gas by partial oxidation and thermal cracking: Part 2*, 10th European Conference and Technology Exhibition Biomass for Energy and Industry C.A.R.M.E.N, in Würzburg, 8.-11.6.1998, Tagungsband, Rimpf, 1616-1618, **1998**.
- [Bus-1996] Busca, G., Finocchio, E., Ramis, G., Ricchiardi, G.: *On the role of acidity in catalytic oxidation*, Catalysis Today, 32, 133-143, **1996**.
- [Cal-1963] Callahan, J.L., Graselli, R.K.: *A Selectivity Factor in Vapor-Phase Hydrocarbon Oxidation Catalysis*, American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Journal, 9(6), 755-760, **1963**.
- [Car-1996] Carnö, J., Berg, M., Järås, S.: *Catalytic abatement of emissions from small-scale combustion of wood*, Fuel, 75(8), 959-965, **1996**.
- [Car-1997] Carnö, J., Ferrandon, M., Björnbom, E., Järås, S.: *Mixed manganese oxide/platinum catalysts for total oxidation of model gas from wood boilers*, Applied Catalysis A, 155, 265-281, **1997**.
- [Chr-1985] Christen, H.R.: *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*, Otto Salle Verlag, Frankfurt am Main, **1985**.
- [Cla-2006] Claus, P., Vogel, G.H.: *Die Rolle der Chemokatalyse bei der Etablierung der Technologieplattform "Nachwachsende Rohstoffe"*, Chemie-Ingenieur-Technik, 991 – 1012, 78 (8), **2006**.
- [Col-2001] Coll, R., Salvadó, J., Farriol, X., Montané, D.: *Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation*, Fuel Processing Technology, 74, 19-31, **2001**.
- [Cor-2003] Cornils, B., Herrmann, W.A., Schlögl, R., Wong, C.H.: *Catalysis from A to Z - A Concise Encyclopedia*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [Cve-1967] Cvetanovic, R.J., Amenomiya, Y.: *Application of a Temperature-Programmed Desorption Technique to Catalyst Studie*, Advances in Catalysis, 17, 103-149, **1967**.
- [Del-1997] Delgado, J., Aznar, M.P., Corella, J.: *Biomass Gasification with Steam in Fluidized Bed: Effectiveness of CaO, MgO, and CaO-MgO for Hot raw Gas*

- Cleaning*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 36, 1535-1543, **1997**.
- [Dev-2003] Devi, L., Ptasinski, K.J., Janssen F.J.J.G.: *A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes*, Biomass and Bioenergy, 24, 125-140, **2003**.
- [Dev-2005] Devi, L., M. Craje, M., Thüne, P., Ptasinski, K.J., Janssen, F.J.J.G.: *Olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: Catalyst characterization*, Applied Catalysis A: General, 294, 68-79, **2005**.
- [DEN-2006] Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena): *Biomass to Liquid – BtL Realisierungsstudie Zusammenfassung*, http://www.dena.de/fileadmin/user_upload/Download/Dokumente/Publikationen/mobilitaet/BtL_Realisierungsstudie.pdf, Berlin, Datum des Zugriffs: 15.08.2007, **2006**.
- [Die-1990] Diener, R., Hedden, K., Schaub, G.: *Thermische Abbaureaktionen von flüchtigen Schwelprodukten in Rohgasen der Kohle- und Biomassevergasung – Reaktionskinetische Untersuchungen an Modellschubstanzen*, Chemie-Ingenieur-Technik, 62 (7), 572-573, **1990**.
- [Die-2001] Dieterle, M., Mestl, G., Jäger, J., Uchida, Y., Hibst, H., Schlögl, R.: *Mixed molybdenum oxide based partial oxidation catalyst 2. Combined X-ray diffraction, electron microscopy and Raman investigation of the phase stability of (MoVW)₅O₁₄-type oxides*, Journal of Molecular Catalysis A, 174, 169-185, **2001**.
- [DIN-2006] DIN CEN 15439 *Biomassevergasung - Teer und Staub in Produktgasen – Probenahme und analytische Bestimmung*, Deutsche Fassung CEN/TS 15439:2006, **2006**.
- [Dix-1960] Dixon, J.K., Longfield, J.E.: *Hydrocarbon Oxidation*, in Emmett, P.H.: *Catalysis*, Reinhold Publishing Corporation, New York, **1960**.
- [Dou-2002] Dou, B., Zhang, M., Gao, J., Shen, W., Sha, X.: *High-Temperature Removal of NH₃, Organic Sulphur, HCl, and Tar Component from Coal-Derived Gas*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 41, 4195-4200, **2002**.
- [Dou-2003] Dou, B., Gao, J., Sha, X., Baek, S.W.: *Catalytic cracking of tar component from high-temperature fuel gas*, Applied Thermal engineering, 23, 2229-2239, **2003**.
- [Dra-2001] Draelants, D.J., Zhao, H., Baron, G.V.: *Preparation of Catalytic Filters by the Urea Method and Its Application for Benzene Cracking in H₂S-Containing Biomass Gasification Gas*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 40, 3309-3316, **2001**.
- [Egs-2001] Egsgaard, H., Larsen, E.: *Thermal Transformation of Light Tar-Specific Routes to Aromatic Aldehydes and PAH*, Proceedings of the 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Vol.2, 1468-1471, 5.-9.6.2000, Sevilla, James and James, London, **2001**.
- [Ekb-2003] Ekbom, T., Lindblom, M., Berglin, N., Ahlvik, P.: *Technical and Commercial Feasibility Study of Black Liquor Gasification with Methanol/DME Production*

as Motor Fuels für Automotive Uses – BLGMF, Studie im Rahmen des ALTENER II (Energy Framework Programme) der Europäischen Union, <http://www.nykomb.se/pdf/BLGMF.pdf>, Datum des Zugriffs: 15.08.2007, Stockholm, **2003**.

- [Eks-1972] Ekström, T., Nygren, M.: *Ternary Phases with the Mo_5O_{14} Type of Structure*, Acta Chemica Scandinavica, 26, 1827-1835, **1972**.
- [EU-2003] *Richtlinie 2003/30/EG des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 8. Mai 2003 zur Förderung der Verwendung von Biokraftstoffen und anderen erneuerbaren Kraftstoffen im Verkehrssektor*, Amtsblatt der Europäischen Union L123/42, **17.5.2003**.
- [Fal-1983] Falconer, J.L., Schwarz, J.A.: *Temperature-Programmed Desorptions and Reaction: Application to Supported Catalysts*, Catalysis Reviews: Science and Engineering, 25(2), 141 – 227, 25(2), **1983**.
- [Feh-2000] Fehlings, Michael: *Transiente kinetische Untersuchungen an Mo/V-Oxidverbindungen – Ein rational catalysts design für die Partialoxidation von Methacrolein zu Methacrylsäure*, Dissertation, TU Darmstadt, **2000**.
- [Fer-1999] Ferrandon, M., Carnö, J., Järås, S., Björnbom, E.: *Total oxidation catalysts based on manganese or copper and platinum or palladium II: Activity, hydrothermal stability and sulphur resistance*, Applied Catalysis A, 180, 153-161, **1999**.
- [Fer-2006] Fernando, S., Adhikari, S., Chandrapal, C., Murali, N.: *Biorefineries: Current Status, Challenges and Future Direction*, Energy & Fuels, 20, 1727 – 1737, **2006**.
- [FNR-2006] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e.V. (FNR): *Biokraftstoffe eine vergleichende Analyse*, Gülzow, http://www.fnr-server.de/ftp/pdf/literatur/pdf_236biokraftstoffvergleich2006.pdf, Datum des Zugriffs: 15.08.2007, **2006**.
- [Fra-1987] Franck, H.G., Stadelhofer, J.W.: *Industrielle Aromaten Chemie: Rohstoffe, Verfahren, Produkte*, Springer, Berlin, **1987**.
- [Fur-2005] Furusawa, T., Tsutsumi, A.: *Development of cobalt catalysts for the steam reforming of naphthalene as a model compound of tar derived from biomass gasification*, Applied Catalysis A: General, 278, 195-205, **2005**.
- [Gar-1990a] Garcia, X.A., Hüttinger, K.J.: *Mechanisms and Kinetics of Steam Gasification of Naphthalene*, Erdöl Erdgas Kohle, 43, 113-114, **1990**.
- [Gar-1990b] Garcia, X.A., Hüttinger, K.J.: *Steam Gasification of Naphthalene*, Erdöl und Kohle – Erdgas – Petrochemie vereinigt mit Brennstoff – Chemie, 43 (7/8), 273-281, **1990**.
- [Gar-2006] García, T., Solsona, B., Taylor, S.H.: *Naphthalene total oxidation over metal oxide catalysts*, Applied Catalysis B, 66, 92-99, **2006**.
- [Ger-2004] Gerling, P., Rempel, H., Schwarz-Schampera, U., Thielemann, T.: *Reserven, Ressourcen und Verfügbarkeit von Energierohstoffen 2004 – Kurzstudie*, Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, **2004**.

- [Gil-1999] Gil, J., Caballero, M.A., Martín, J.A., Aznar, M.P., Corella, J.: *Biomass Gasification with Air in a Fluidized Bed: Effect of the In-Bed Use of Dolomite under Different Operation Conditions*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 38, 4226-4235, **1999**.
- [Gme-1966] Gmehlin, L.: *Gmehlin's Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Ergänzungsband 3. Lieferung, Verlag Chemie, Weinheim, **1966**.
- [Got-2006] Gottschau, T.: *Synthetische Biokraftstoffe (BtL-Kraftstoffe): Verfahren, Aktivitäten und Potenziale für die Landwirtschaft*, Vortrag anlässlich der Tagung Bioenergie - Basis für eine wettbewerbsfähige und nachhaltige Landwirtschaft, Güstrow, **8.-9.3.2006**.
- [Gra-2001] Graselli, R.K.: *Genesis of site isolation and phase cooperation in selective oxidation catalysis*, Topics in Catalysis, 15, 93-101, **2001**.
- [Gra-2002] Graselli, R.K.: *Fundamental principles of selective heterogenous oxidation catalysis*, Topics in Catalysis, 21, 79-88, **2002**.
- [Har-1995] Hartmann, H., Strehler, A.: *Die Stellung der Biomasse im Vergleich zu anderen erneuerbaren Energieträgern aus ökologischer, ökonomischer und technischer Sicht*, Schriftenreihe „Nachwachsende Rohstoffe“, Band 3, Landwirtschaftsverlag, Münster, **1995**.
- [Har-1999] Hartmann, H., Böhm, T., Maier, L.: *Umweltrelevante Eigenschaften naturbelassener biogener Festbrennstoffe sowie Möglichkeiten zu deren Beeinflussung*, Endbericht der Landtechnik Weißenstephan (Freising) für das Bayerische Landesamt für Umweltschutz, München, **1999**.
- [Has-1999] Hasler, P., Nussbaumer, T.: *Gas Cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification*, Biomass and Bioenergy, 16, 385-395, **1999**.
- [Hau-1987] Hauff, V.: *Unsere gemeinsame Zukunft. Der Brundtland-Bericht der Weltkommission für Umwelt und Entwicklung*, Eggenkamp-Verlag, Greven, **1987**.
- [Hei-1986] Heinrich, K.H.: *Hydrierende Umsetzung von Naphthalin an schwefelfesten Katalysatoren – Eine Modelluntersuchung zur Spaltung von Nebenprodukten der Kohlevergasung*, Dissertation, Universität Fridericiana Karlsruhe, **1986**.
- [Hen-2002] Henrich, E.: *Kraftstoffe aus Stroh*, NRW-Fachtagung „Was tanken wir morgen?“, Oberhausen, **25. – 26.11.2002**.
- [Hen-2004] Henrich, E., Dinjus, E.: *Das FZK-Konzept zur Kraftstoffherstellung aus Biomasse*, In: FNR (Hrsg.): Biomasse-Vergasung – Der Königsweg für eine effiziente Strom- und Kraftstoffbereitstellung? Internationale Tagung, 01./02. Oktober 2003 in Leipzig, Landwirtschaftsverlag GmbH, Münster, 298-337, **2004**.
- [Hen-2006] Henriksen, U., Ahrenfeldt, J., Jensen, T.K., Gøbel, B., Bentzen, J.D., Hindsgaul, C., Sørensen, L.H.: *The design, construction and operation of a 75 kW two stage gasifier*, Energy, 31, 1542 – 1553, **2006**.

- [Hoe-2006] van der Hoeven, T.A., de Lange, H.C., van Steenhoven, A.A.: *Analysis of hydrogen-influence on tar removal by partial oxidation*, Fuel, 85, 1101-1110, **2006**.
- [Hu-2005] Hu, J., Wang, Y., Cao, C., Elliot, D.C., Stevens, D.J., White, J.F.: *Conversion of Biomass Syngas to DME Using a Microchannel Reactor*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 44, 1722-1727, **2005**.
- [IEA-2005] International Energy Agency: *World Energy Outlook 2005: Middle East and North Africa Insights.*, Paris, **2005**.
- [Jan-1955] Janjić, D., Briner, E., Paillard, H.: *Recherches expérimentales sur la vitesse de décomposition des carbonates de calcium, sodium et potassium, seuls ou en présence d'adjuvants (silice, alumine, métakaolin et vapeur d'eau)*, Helvetica Chimica Acta, 40, 349-355, **1955**.
- [Jes-1995] Jess, A.: *Reaktionskinetische Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von Modellkohlenwasserstoffen*, Erdöl, Erdgas, Kohle, 111, 479-484, **1995**.
- [Jes-1996a] Jess, A.: *Thermische und katalytische Spaltung von Kohlenwasserstoffen in wasserstoff- und wasserdampfreicher Atmosphäre*, Habilitation, Universität Karlsruhe, **1996**.
- [Jes-1996b] Jess, A.: *Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels*, Fuel, 75 (12), 1441-1448, **1996**.
- [Juu-2006] Juutilainen, S.J., Simell, P.A., Krause, A.O.I.: *Zirconia: selective oxidation catalyst for removal of tar and ammonia from biomass gasification gas*, Applied Catalysis B, 62, 86-92, **2006**.
- [Kal-2001] Kaltschmitt, M., Hartmann, H.: *Energie aus Biomasse*, Springer Verlag, Berlin, **2001**.
- [Kam-2006] Kamm, B., Gruber, P., Kamm, M.: *Biorefineries – Industrial Processes and Products*, Wiley VCH, Weinheim, **2006**.
- [Kam-2007] Kampe, Philip: *Selektivoxidation von Acrolein zu Acrylsäure an Mo/V/W-Mischoxiden - vom transienten Isotopenaustausch über die mathematische Modellierung zum Mechanismus*, Dissertation, TU Darmstadt, **2007**.
- [Kin-1994] Kinoshita C.M., Wang, Y., Zhou, J.: *Tar formation under different biomass gasification conditions*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 29, 169-181, **1994**.
- [Kle-2004] Klemm, M., Hiller, A., Wilhelm, R.: *Gasmotorentaugliches Brenngas aus der Holzvergasung durch die Entteerung mittels partieller katalytischer Oxidation und Prozessoptimierung*, Tagungsband DGMK-Fachbereichstagung "Energetische Nutzung von Biomassen", 195 – 202, Velen, **19. – 21.04.2004**.
- [Kle-2005] Klemm, M.: *Heißentteerung von Brenngas aus der Vergasung von Biomasse durch katalytische partielle Oxidation*, Fortschritts-Berichte VDI, Reihe 6, Bd. 525, VDI-Verlag, Düsseldorf, **2005**.
- [Kot-1997] Kotanigawa T., Yamamoto M., Yoshida T.: *Selective nuclear hydrogenation of naphthalene, anthracene and coal-derived oil over Ru supported on mixed oxide*, Applied Catalysis A, 164, 323-332, **1997**.

- [Kun-2003] Kunert, J.: *Untersuchungen zur Acroleinoxidation am Mo/V/W-Mischoxid-system - Über die Präparationsstrategie zum katalytischen Verständnis*, Dissertation, TU Darmstadt, **2003**.
- [Kun-2004] Kunert, J., Drochner, A., Ott, J., Vogel, H., Fueß, H.: *Synthesis of Mo/V mixed oxide catalysts via crystallisation and spray drying – a novel approach for controlled preparation of acrolein to acrylic acid catalysts*, Applied Catalysis A, 269, 53-61, **2004**.
- [Kuz-1982] Kuznetsova, T.G., Plyasova, L.M., Andrushkevich, T.V.: *High-temperature x-ray diffraction studies of the formation of V-Mo-O catalyst*, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 20, 303-306, **1982**.
- [Ma-2005] Ma, L., Verelst, H., Baron, G.V.: *Integrated high temperature gas cleaning: Tar removal in biomass gasification with a catalytic filter*, Catalysis Today, 105, 729 – 734, **2005**.
- [Mar-1954] Mars, P., van Krevelen, D.W. : *Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts*, Special supplement to Chemical Engineering Science, 3, 41-59, **1954**.
- [Max-1928] Maxted, E.B.: *The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons and their derivatives by means of air*, Journal of the Society of Chemical Industry, 47, 101-104, **1928**.
- [May-2004] Mayer, M., Mühlen, H.-J., Schmid, C.: *Der Blaue Turm – Stand der Verfahrensentwicklung und Konzeption einer 10 MW-Demonstrationsanlage*, DGMK-Fachbereichstagung „Energetische Nutzung von Biomassen“, Velen, **19. – 21.04.2004**.
- [Mes-2000] Mestl, G., Linsmeier, C., Gottschall, R., Dieterle, M., Find, J., Herein, D., Jäger, J., Ucida, Y., Schlögl, R.: *Molybdenum oxide based partial oxidation catalyst: 1. Thermally induced oxygen deficiency, elemental and structural heterogeneity and relation to catalytic performance*, Journal of Molecular Catalysis A, 162, 463-492, **2000**.
- [Miy-2005] Miyazawa, T., Kimura, T., Nishikawa, J., Kunimori, K., Tomishige, K.: *Catalytic Properties of Rh/CeO₂/SiO₂ for synthesis gas production from biomass by catalytic partial oxidation of tar*, Science and Technology of Advanced Materials, 6, 604-614, **2005**.
- [Miy-2006] Miyazawa, T., Kimura, T., Nishikawa, J., Kado, S., Kunimori, K., Tomishige, K.: *Catalytic performance of supported Ni Catalysts in partial oxidation and steam reforming of tar derived from the pyrolysis of wood biomass*, Catalysis Today, 115, 254-262, **2006**.
- [Mob-2004] *Mobility 2030 –The sustainable mobility project*, Bericht des World Business Council for Sustainable Development, earthprint, Stevenage, ISBN 2-940240-60-4, **2004**.
- [Mor-2001] Morf, P.O.: *Secondary Reactions of Tar during Thermochemical Biomass Conversion*, Dissertation, ETH Zürich, **2001**.

- [Mor-2007] Moradi, G.R., Nosrati, S., Yaripor, F.: *Effect of the hybrid catalysts preparation method upon direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas*, Catalysis Communications, 8, 598-606, **2007**.
- [Myr-2002] Myrén, C., Hörnell, C. Björnbom, E., Sjöström, K.: *Catalytic tar decomposition of biomass pyrolysis gas with a combination of dolomite and silica*, Biomass and Bioenergy, 23, 217 – 227, **2002**.
- [Nac-2007] Nacken, M., Ma, L., Engelen, K., Heidenreich, S., Baron, G.V.: *Development of a Tar Reforming Catalyst for Integration in a Ceramic Filter Element and Use in Hot Gas Cleaning*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 46, 1945-1951, **2007**.
- [NIS-2007] National Institute of Standards and Technology (NIST): *chemistry webbook*: <http://webbook.nist.gov/chemistry/for-ser.html>, Datum des Zugriffs: **15.08.2007**.
- [Nor-2006] Nordgreen, T., Liliedahl, T., Sjöström, K.: *Elemental Iron as a Tar Breakdown Catalyst in Conjunction with Atmospheric Fluidized Bed Gasification of Biomass: A Thermodynamic Study*, Energy & Fuels, 20(3), 890-895, **2006**.
- [Ori-1997] Orío, A., Corella, J., Narváez, I.: *Performance of Different dolomites on Hot Raw Gas Cleaning from Biomass Gasification with Air*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 36, 3800 – 3808, **1997**.
- [Oro-1983] Orozco, J.M., Webb, G.: *The Adsorption and Hydrogenation of Benzene and Toluene on Alumina- and Silica-Supported Palladium and Platinum Catalysts*, Applied Catalysis, 6, 67-84, **1983**.
- [Oso-2005] Osowski, S., Neumann, J., Fahlenkamp, H.: *Gasification of Biogenic Solid Fuels*, Chemical Engineering & Technology, 28 (5), 596 – 604, **2005**.
- [Ott-2004] Ott, J.: *Isotopenaustauschstudie zur Kinetik der Partialoxidation von Acrolein an Mo/V/W-Mischoxid-Katalysatoren*, Dissertation, TU Darmstadt, **2004**.
- [Ovs-1993] Ovsitser, O.Y., Sokolovskii, V.D.: *Oxygen diffusion at surface reduction in catalysts for selective oxidation*, Catalysis Letters, 17, 239-244, **1993**.
- [Pen-1999] Peng, X.D., Wang, A.W., Toseland, B.A., Tijm, P.J.A.: *Single-Step Syngas-to-Dimethyl Ether Processes for Optimal Productivity, Minimal Emissions, and Natural Gas-Derived Syngas*, Industrial and Engineering Chemistry research, 38, 4381-4388, **1999**.
- [Per-1997] Pérez, P., Aznar, P.M., Caballero, M.A., Gil, J., Martín, J.A., Corella, J.: *Hot Gas Cleaning and Upgrading with Calcined Dolomite Located Downstream a Biomass Fluidized Bed Gasifier Operating with Steam–Oxygen Mixtures*, Energy & Fuels, 11, 1194 – 1203, **1997**.
- [Pet-2006] Peters, D.: *Nachwachsende Rohstoffe in der Industrie*, Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, Gülzow, **2006**.
- [Que-1994] Querini, C.A., Fung, S.C.: *Temperature-Programmed Oxidation Technique: Kinetics of Coke-O₂ Reaction on Supported Metal Catalysts*, Applied Catalysis A: General, 53 – 74, 117, **1994**.

- [Qui-2004] Quirin, M., Gärtner, S.O., Pehnt, M., Reinhardt, G.A.: *CO₂-neutrale Wege zukünftiger Mobilität durch Biokraftstoffe Eine Bestandsaufnahme*, IFEU – Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg GmbH, Heidelberg, **2004**.
- [San-1960] Sanderson, R.T.: *Chemical Periodicity*, Reinhold Publishing Cooperation, New York, **1960**.
- [Sap-1981] Sapre, A.V., Gates, B.C.: *Hydrogenation of Aromatic Hydrocarbons Catalyzed by Sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃. Reactivities and Reaction Networks*, Industrial and Engineering Process Design and Development, 20, 68-73, **1981**.
- [Sch-1990] Schwarz, J.A., Falconer J.L.: *Application of Transient Techniques Methanation on Supported Nickel Catalysts*, Catalysis Today, 7(1), 1-92, **1990**.
- [Sch-2004] Schaub, G., Unruh, D., Rohde, M.: *Synthetische Kraftstoffe aus Biomasse über di Fischer-Tropsch-Synthese – Grundlagen und Perspektiven*, Erdöl Erdgas Kohle, 120 (10), 327-331, **2004**.
- [Sch-2005] Schimanke, G., Martin, M., Kunert, J., Vogel, H.: *Characterization of Mo-V-W Mixed Oxide Catalysts by ex-situ and in-situ X-Ray Absorption Spectroscopy*, Zeitschrift der Anorganischen Allgemeinen Chemie, 631, 1289-1296, **2005**.
- [Sch-2006] Schaub, G.: *Neue Kraftstoffe für Klimaschutz und Rohstoffwandel?*, Chemie Ingenieur Technik, 78(4), 389 – 396, **2006**.
- [Sim-1990] Simell, P.A., Bredenberg, J.B.: *Catalytic purification of tarry fuel gas*, Fuel, 69, 1219-1225, **1990**.
- [Sim-1992] Simell, P.A., Leppälahti, J.K., Bredenberg, J.B.: *Catalytic purification of tarry fuel gas with carbonate rocks and ferrous materials*, Fuel, 71, 211-218, **1992**.
- [Sor-2001] Sorenson, S.C.: *Dimethyl Ether in Diesel Engines: Progress and Perspectives*, Journal of Engineering for Gas and Turbine Power, 123, 652-658, **2001**.
- [Sta-2006] Statistisches Bundesamt Deutschland: *Statistisches Jahrbuch 2006*, Statistisches Bundesamt, Wiesbaden, **2006**.
- [Süd-2006] Südzucker AG: *Konzernbericht über das Geschäftsjahr 2005/06 1. März 2005 bis 28. Februar 2006*, Südzucker Aktiengesellschaft, Mannheim/Ochsenfurt, **2006**.
- [Sut-2001] Sutton, D., Kelleher, B., Ross, J.R.H.: *Review of literature for biomass gasification*, Fuel Processing Technology, 73, 155-173, **2001**.
- [Tar-2003] Taralas, G., Kontominas, M.G., Kakatsios, X.: *Modeling the Thermal Destruction of Toluene as Tar-Related Species for Fuel Gas Cleanup*, Energy & Fuels, 17, 329-337, **2003**.
- [Tei-1993] Teichner, S.J.: *The history and perspectives of spillover*, in Inui, T. et al. (Hrsg.): *New Aspects of Spillover Effects in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, **1993**.
- [Tho-1996] Thomas, J.M., Thomas, W.J.: *Principles and practice of heterogenous catalysis*, VCH, Weinheim, **1996**.

- [Tom-2003] Tomishige, K., Miyazawa, T., Asadullah, M., Ito, S., Kunimori, K.: *Catalyst Performance in reforming of tar derived from biomass over noble metal catalysts*, Green Chemistry, 5, 399-403, **2003**.
- [Tom-2005] Tomishige, K., Miyazawa, T., Kimure, T., Kunimori, K.: *Novel catalyst with high resistance to sulfur for hot gas cleaning at low temperature by partial oxidation of tar derived from biomass*, Catalysis Communications, 6, 37-40, **2005**.
- [Ull-2007a] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, *Methanol*, 7th edited online release, Wiley-VCH, **2007**.
- [Ull-2007b] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, *Tar and Pitch*, 7th edited online release, Wiley-VCH, **2007**.
- [Ull-2007c] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, *Gas Production*, 7th edited online release, Wiley-VCH, **2007**.
- [Ull-2007d] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, *Oxidation*, 7th edited online release, Wiley-VCH, **2007**.
- [Ull-2007e] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, *Naphthalene and Hydronaphthalenes*, 7th edited online release, Wiley-VCH, **2007**.
- [Ung-2002] Unger, C., Ising, M.: *Mechanismen und Bedeutung der Teerbildung und Teerbeseitigung bei der thermochemischen Umwandlung fester Kohlenstoffträger*, DGMK-Tagungsbericht 2002-2, DGMK-Tagung "Energetische Nutzung von Biomassen – Velen V", Velen, 131-142, 22.-24.04.2002
- [Van-1996] Vande Putte, D., Hoornaerts, S., Thyron, F.C., Ruiz, P., Delmon, B.: *Proposal of a new kinetic model based on the remote control mechanism to fit experimental data during selective oxidation of isobutene to methacrolein on biphasic catalysts*, Catalysis Today, 32, 255-263, **1996**.
- [Vog-1999] Vogel, H., Böhling, R., Hibst, H.: *Mode of action of oxidation-active centers in Mo-V mixed oxides on the partial oxidation of an unsaturated aldehyde*, Catalysis Letters, 62, 71-78, **1999**.
- [Vog-2004] Vogel, H.: *Lehrbuch Chemische Technologie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [Vog-2006] Vogel, A., Bolhàr-Nordenkamp, M., Kaltschmitt, M., Hofbauer, H.: *Analyse und Evaluierung der thermochemischen Vergasung von Biomasse*, Schriftenreihe „Nachwachsende Rohstoffe“, Band 29, Münster, **2006**.
- [Wie-1998] Weissmehl, K., Arpe, H.J.: *Industrielle organische Chemie: Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [Wen-1989] Weng, L.T., Ruiz, R., Delmon, B., Duprez, D.: *Evidence of the migration of oxygen species from Sb₂O₄ to MoO₃ in MoO₃-Sb₂O₄ selective oxidation catalysts*, Journal of Molecular Catalysis, 52, 349-360, **1989**.
- [Wen-1992] Weng, L.T., Ruiz, R., Delmon, B.: *Classification of the roles of oxides as catalysts for selective oxidation of olefins*, in: Ruiz, R., Delmon, B. (Hrsg.): *New Developments in Selective Oxidation by Heterogeneous Catalysis*, Studies in Surface Science and Catalysis, 72, 399-413, **1992**.

Anhang

- [Wer-1997] Werner, H., Timpe, O., Herein, D., Uchida Y., Pfänder, N., Wild, U., Schlögl, R.: *Relevance of a glassy nanocrystalline state of $\text{Mo}_4\text{VO}_{14}$ for its action as selective oxidation catalyst*, Catalysis Letters, 44, 153-163, **1997**.
- [Wok-1999] Wokaun, A.: *Erneuerbare Energien*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1999**.
- [Wu-2006] Wu, M., Wu, Y., Wang, M.: *Energy and Emission Benefits of Alternative Transportation Liquid Fuels Derived from Switchgrass: A Fuel life Cycle Assessment*, Biotechnology Progress, 22, 1012-1024, **2006**.
- [Zha-2000] Zhao, H., Draelants, D.J., Baron, G.V.: *Performance of a Nickel-Activated Candle Filter for Naphthalene Cracking in Synthetic Biomass Gasification Gas*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 39, 3195-3201, **2000**.
- [Zwa-2006] Zwart, R.W.R., Boerrigter, H., van der Drift, A.: *The Impact of Biomass Pretreatment of Overseas Biomass Conversion to Fischer-Tropsch Products*, Energy & Fuels, 20, 2192-2197, **2006**.

A. Abkürzungen und Formelzeichen

Abkürzungen

BHKW	Blockheizkraftwerk
BLGMF	Black liquor gasification to motor fuels
BtL	Biomass-to-Liquid
BTX	Benzol, Toluol Xylol
CGH ₂	Compressed Gaseous Hydrogen
CPD	Concentration Programmed Desorption
CPO	Concentration Programmed Oxidation
CPR	Concentration Programmed Reduction
CPReac	Concentration Programmed Reaction
CPSR	Concentration Programmed SurfaceReaction
DME	Dimethylether
DTA	Differenzthermoanalyse
ETBE	Ethyl-tert-butylether
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FT-	Fischer-Tropsch-
GC-MS	Gaschromatografie-Massenspektrometrie
HTU	Hydro Thermal Upgrading
H _u	unterer Heizwert
HVLV	high-value low-volume
IEA	International Energy Agency
IR-	Infrarot-
KW	Kohlenwasserstoff
LH ₂	Liquid Hydrogen
LVHV	low-value high-volume
MFC	Mass Flow Controller: Massendurchflussregler
MS	Massenspektrometer
MSA	Maleinsäureanhydrid
MTA	Methanol to Aromats
MTBE	Methyl-tert-butylether
MTG	Methanol to Gasoline
MTO	Methanol to Olefines
NA	Naphthalin

Anhang

NGL	Natural Gas Liquid
oe	oil equivalent: Öl-Equivalent
PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PC	Personal Computer
PEV	Primärenergieverbrauch
PPS	Polyphenylsulfid
PSA	Phthalsäureanhydrid
PVC	Polyvinylchlorid
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RME	Rapsölmethylester
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SKE	Steinkohleeinheiten
STP	Standard Temperature and Pressure
TG	Thermogravimetrie
TOF	Turnover frequency
TPD	Temperature Programmed Desorption
TPO	Temperature Programmed Oxidation
TPR	Temperature Programmed Reduction
TPReac.	Temperature Programmed Reaction
TPSR	Temperature Programmed Surface Reaction
UV/VIS-	ultraviolet/visible-
VI	Virtuelles Instrument
WBCSD	World Business Council for Sustainable Development
XAS	Röntgenadsorptionsspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie

Formelzeichen

Größe	Einheit	Bedeutung
∂		Differentialoperator
Δ		Differenz
ε		Porosität
ε		Kraftkonstante der Funktion für das Lennard-Jones Potential
η	N s m^{-2}	dynamische Viskosität
λ		Luftzahl
ν	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	kinematische Viskosität
ν		stöchiometrischer Koeffizient
ρ	kg m^{-3}	Dichte
π		Kreiszahl
σ	m	Kraftkonstante der Funktion für das Lennard-Jones Potential
τ	s	Verweilzeit
Ω		Kollisionsintegral
φ		Volumenanteil
ΔG	kJ mol^{-1}	freie Gibbsche Energie
A	m^{-1}	spezifische Phasengrenzfläche
A		Ausbeute
A, B, C		Parameter der Antoine-Gleichung
c	mol m^3	Konzentration
D	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	Dissoziationskonstante
d_p	μm	Partikeldurchmesser
d_R	m	Reaktordurchmesser
E_a	kJ mol^{-1}	Aktivierungsenergie
f		Funktion
f		Volumenkorrekturfaktor
j_m		Faktor zur Ermittlung des Stoffübergangs aus empirischen Beziehungen
k	$\text{mol}^{1-m} \text{m}^{3(m-1)} \text{s}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
k_0	$\text{mol}^{1-m} \text{m}^{3(m-1)} \text{s}^{-1}$	Präexponentieller Faktor
k_B	$1,38062 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	Boltzmann-Konstante
k_g	m s^{-1}	gasseitiger Stoffübergangskoeffizient
L	m	Reaktorlänge

Anhang

M	g mol^{-1}	Molmasse
m		Reaktionsordnung
n	mol	Stoffmenge
\dot{n}	mol s^{-1}	Stoffmengenstrom
p	Pa	Druck
p_{sat}	Pa	Dampfdruck
r	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	Reaktionsgeschwindigkeit
R	$8,3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	allgemeine Gaskonstante
Re		Reynoldszahl
S		Selektivität
Sc		Schmidtzahl
Sh		Sherwoodzahl
t	s	Zeit
T	$^{\circ}\text{C}, \text{K}$	Temperatur
u	m s^{-1}	Geschwindigkeit
U		Umsatz
V	m^3	Volumen
\dot{V}	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	Volumenstrom
$x,$		Ortskoordinate
y		Ortskoordinate

Indizes

0	Standardbedingungen
eff	effektiv
ein	in den Reaktor eintretend
ges	gesamt
i	Reaktand
j	Anzahl der betrachteten Reaktionen
$krit$	kritisch
s	Oberfläche

B. Chemikalienverzeichnis

Tabelle 10-1: Verwendete Chemikalien und deren Reinheiten.

Substanz	Reinheit	Firma
Phthalsäureanhydrid	99+ %	Acros Organics
Naphthalin	99 %	Acros Organics
Masäureanhydrid	99 %	Acros Organics
Naphthochinon	99 %	Acros Organics
Natriumcarbonat	> 99,5 %	Acros Organics
Kaliumcarbonat	99,995 %	Acros Organics
Cäsiumcarbonat	99,5 %	Acros Organics
Ammonium-Heptamolybdat-Tetrahydrat	> 99 %	Fluka
Ammonium-Metavanadat	> 99 %	Fluka
Ammonium-Metawolframat Hydrat	> 85 % WO ₃	Fluka
Glycerin	99,5 %	Acros Organics

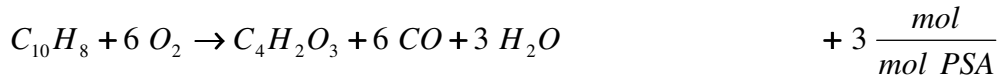
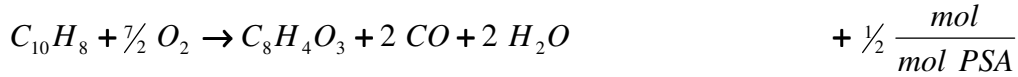
Tabelle 10-2: Verwendete Gase und deren Reinheiten

Gas	Reinheit
Argon	5.0
CO	2.0
CO ₂	4.5
O ₂	3.5
H ₂	5.0

Alle Gase wurden von der Fa. Westfalen AG, Münster bezogen.

C. Herleitung des Volumenkorrekturfaktors f

Zugrunde liegende Reaktionsgleichungen und die dabei auftretende Stoffmengenänderung:



Damit ergibt sich eine Stoffmengenänderung im Reaktionsgas von:

$$\begin{aligned} \dot{n} &= \dot{n}_{ein} + \frac{6}{10} \cdot \left[(\dot{n}_{CO} - \dot{n}_{CO,ein}) - 2 \cdot (\dot{n}_{PSA} - \dot{n}_{PSA,ein}) + (\dot{n}_{CO_2} - \dot{n}_{CO_2,ein}) - 6 \cdot (\dot{n}_{MSA} - \dot{n}_{MSA,ein}) \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} \cdot \left[(\dot{n}_{H_2O} - \dot{n}_{H_2O,ein}) - 2 \cdot (\dot{n}_{PSA} - \dot{n}_{PSA,ein}) - 3 \cdot (\dot{n}_{MSA} - \dot{n}_{MSA,ein}) - \right. \\ &\quad \left. \frac{4}{10} \cdot \left[(\dot{n}_{CO} - \dot{n}_{CO,ein}) - 2 \cdot (\dot{n}_{PSA} - \dot{n}_{PSA,ein}) + (\dot{n}_{CO_2} - \dot{n}_{CO_2,ein}) - 6 \cdot (\dot{n}_{MSA} - \dot{n}_{MSA,ein}) \right] \right] \\ &\quad + \frac{1}{2} \cdot (\dot{n}_{PSA} - \dot{n}_{PSA,ein}) + 3 \cdot (\dot{n}_{MSA} - \dot{n}_{MSA,ein}) - \frac{1}{2} \cdot (\dot{n}_{CO_2} - \dot{n}_{CO_2,ein}) \\ &= \dot{n}_{ein} + \frac{6}{10} \cdot (\dot{n}_{CO} - \dot{n}_{CO,ein}) - \frac{12}{10} \cdot (\dot{n}_{PSA} - \dot{n}_{PSA,ein}) + \frac{6}{10} \cdot (\dot{n}_{CO_2} - \dot{n}_{CO_2,ein}) - \frac{36}{10} \cdot (\dot{n}_{MSA} - \dot{n}_{MSA,ein}) \\ &\quad - \frac{1}{2} \cdot (\dot{n}_{H_2O} - \dot{n}_{H_2O,ein}) + (\dot{n}_{PSA} - \dot{n}_{PSA,ein}) + \frac{3}{2} \cdot (\dot{n}_{MSA} - \dot{n}_{MSA,ein}) + \frac{2}{10} \cdot (\dot{n}_{CO} - \dot{n}_{CO,ein}) \\ &\quad - \frac{4}{10} \cdot (\dot{n}_{PSA} - \dot{n}_{PSA,ein}) + \frac{2}{10} \cdot (\dot{n}_{CO_2} - \dot{n}_{CO_2,ein}) - \frac{12}{10} \cdot (\dot{n}_{MSA} - \dot{n}_{MSA,ein}) + \frac{1}{2} \cdot (\dot{n}_{PSA} - \dot{n}_{PSA,ein}) \\ &\quad + 3 \cdot (\dot{n}_{MSA} - \dot{n}_{MSA,ein}) - \frac{1}{2} \cdot (\dot{n}_{CO_2} - \dot{n}_{CO_2,ein}) \\ &= \dot{n}_{ein} + \frac{8}{10} \cdot (\dot{n}_{CO} - \dot{n}_{CO,ein}) - \frac{1}{10} \cdot (\dot{n}_{PSA} - \dot{n}_{PSA,ein}) - \frac{3}{10} \cdot (\dot{n}_{MSA} - \dot{n}_{MSA,ein}) + \frac{3}{10} \cdot (\dot{n}_{CO_2} - \dot{n}_{CO_2,ein}) \\ &\quad - \frac{1}{2} \cdot (\dot{n}_{H_2O} - \dot{n}_{H_2O,ein}) \end{aligned}$$

D. Elementbilanzen der in Abschnitt 8 dargestellten Versuche

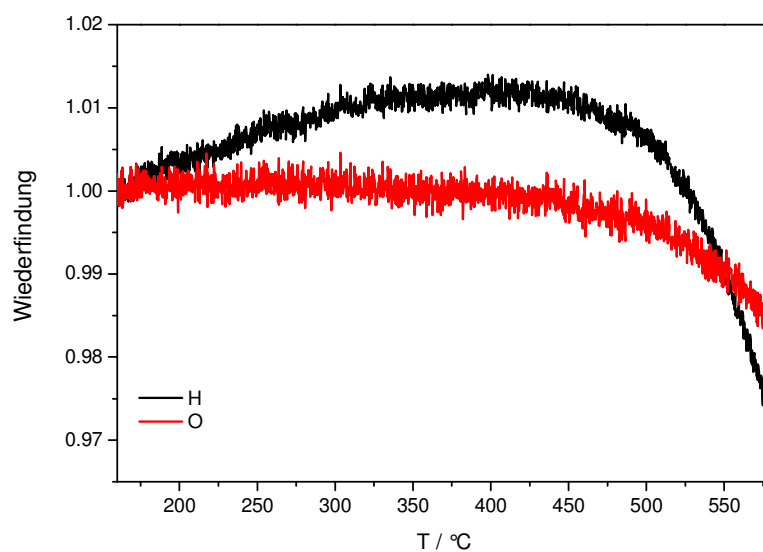


Abbildung 10-1: Elementbilanzen der temperaturprogrammierten Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff: 1 g $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 6 % (L L^{-1}) H_2 , 3 % (L L^{-1}) O_2 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

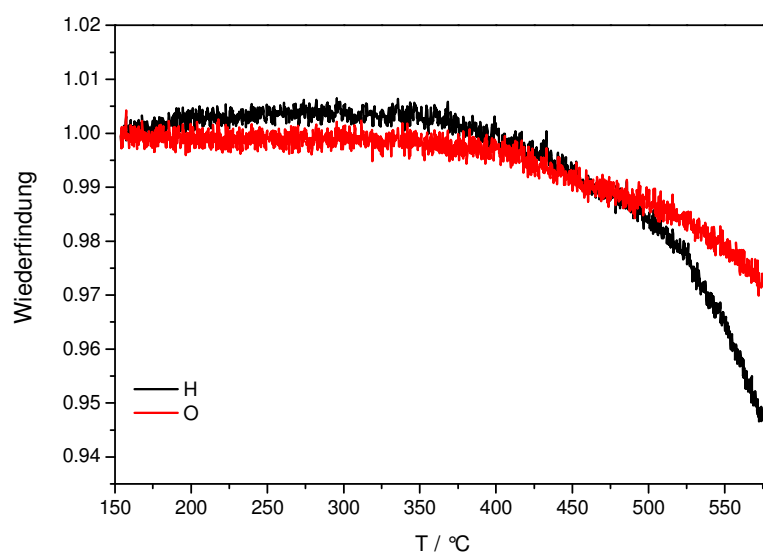


Abbildung 10-2: Elementbilanzen der temperaturprogrammierten Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff: 1,5 g $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 6 % (L L^{-1}) H_2 , 3 % (L L^{-1}) O_2 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

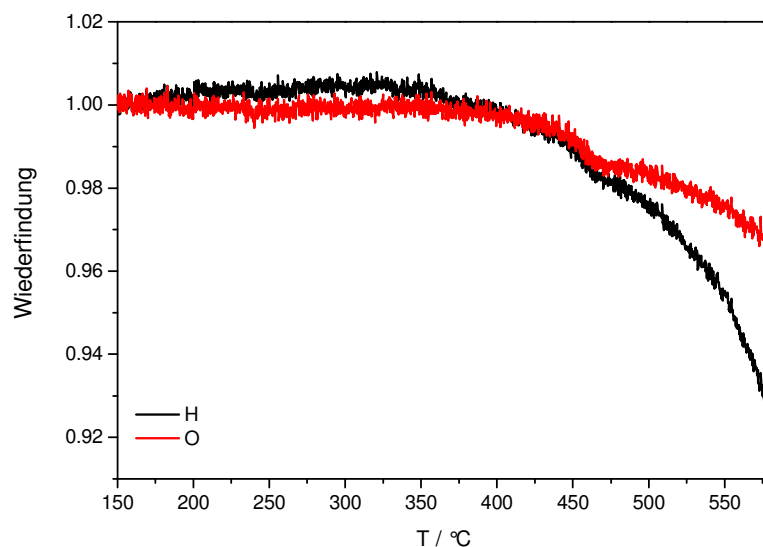


Abbildung 10-3: Elementbilanzen der temperaturprogrammierten Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff: 2 g $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 6 % (L L^{-1}) H_2 , 3 % (L L^{-1}) O_2 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

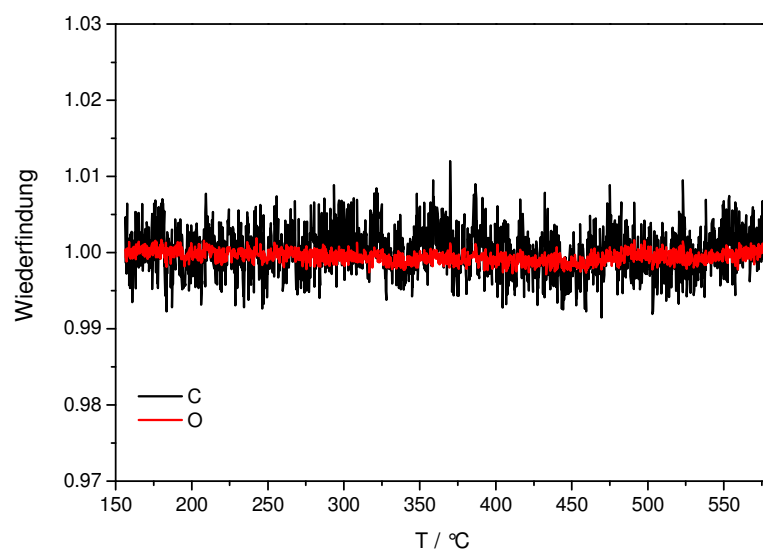


Abbildung 10-4: Elementbilanzen der temperaturprogrammierten Reaktion von Kohlenmonoxid und Sauerstoff: 1 g $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 6 % (L L^{-1}) H_2 , 3 % (L L^{-1}) O_2 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

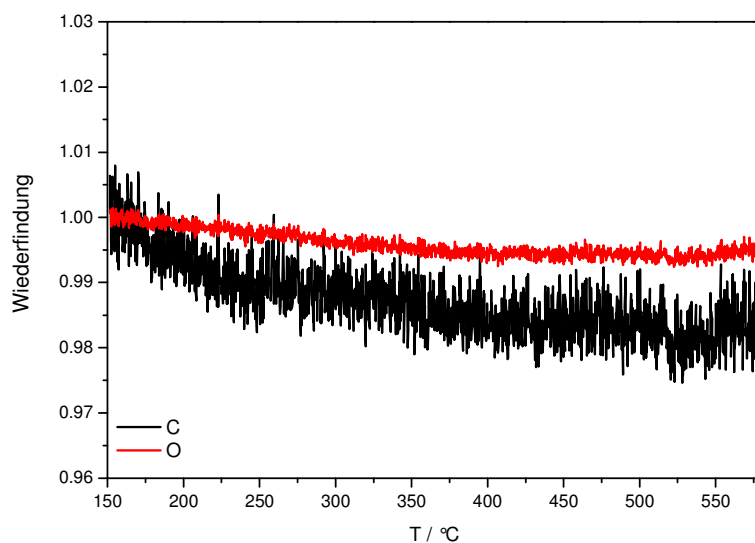


Abbildung 10-5: Elementbilanzen der temperaturprogrammierten Reaktion von Kohlenmonoxid und Sauerstoff: 1,5 g $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 6 % (L L^{-1}) H_2 , 3 % (L L^{-1}) O_2 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

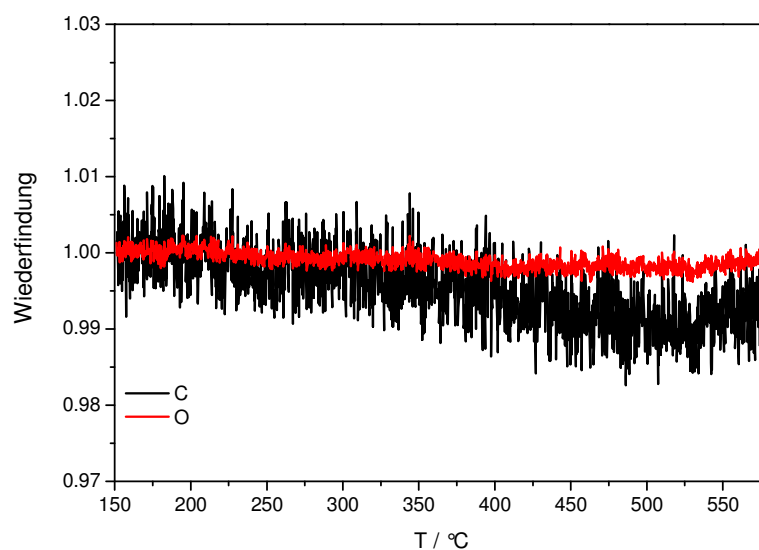


Abbildung 10-6: Elementbilanzen der temperaturprogrammierten Reaktion von Kohlenmonoxid und Sauerstoff: 2 g $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 6 % (L L^{-1}) H_2 , 3 % (L L^{-1}) O_2 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

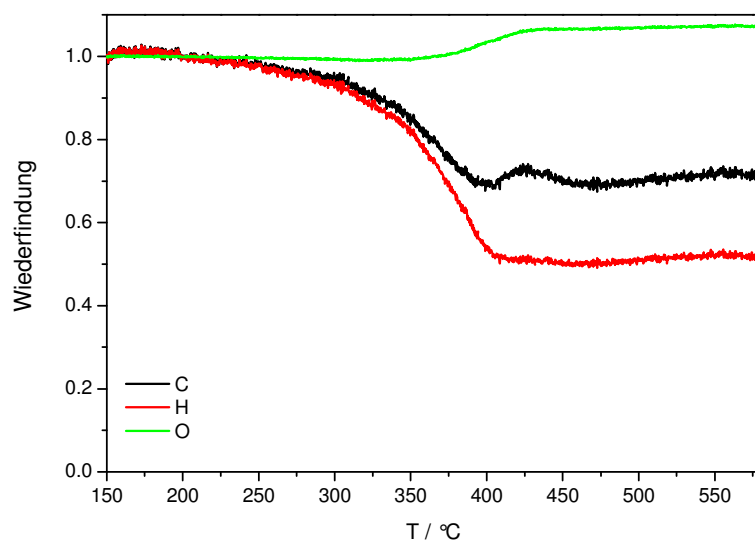


Abbildung 10-7: Elementbilanzen der temperaturprogrammierten Reaktion von Naphthalin und Sauerstoff: 1 g $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 0,25 % (L L^{-1}) C_{10}H_8 , 3 % (L L^{-1}) O_2 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

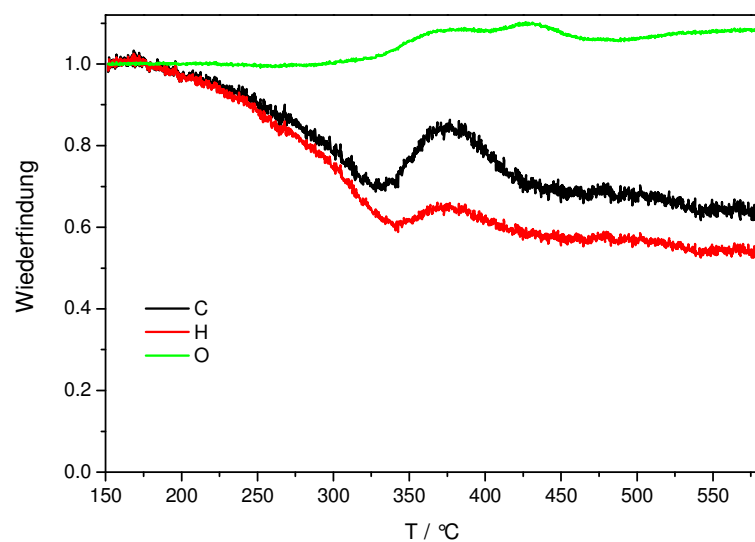


Abbildung 10-8: Elementbilanzen der temperaturprogrammierten Reaktion von Naphthalin und Sauerstoff: 1 g V_2O_5 , Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 0,25 % (L L^{-1}) C_{10}H_8 , 3 % (L L^{-1}) O_2 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

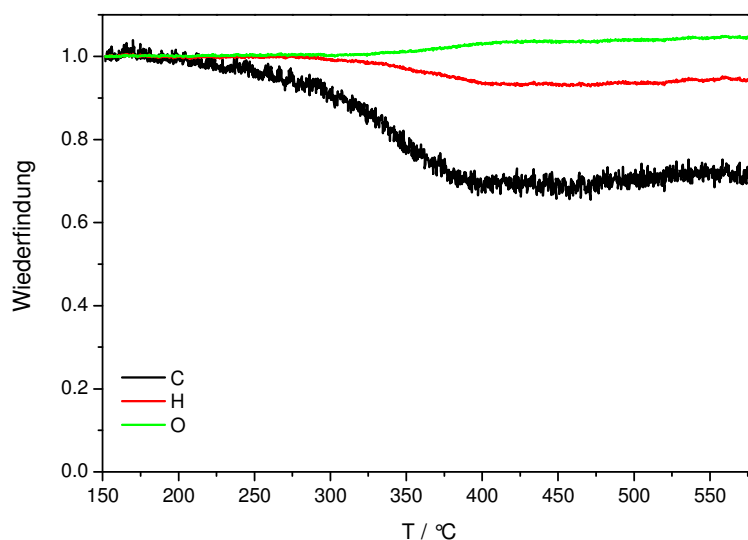


Abbildung 10-9: Elementbilanzen der temperaturprogrammierten Reaktion von Naphthalin, Wasser und Sauerstoff: 1 g V_2O_5 , Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 0,25 % (L L^{-1}) $C_{10}H_8$, 5 % (L L^{-1}) H_2O und 3 % (L L^{-1}) O_2 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

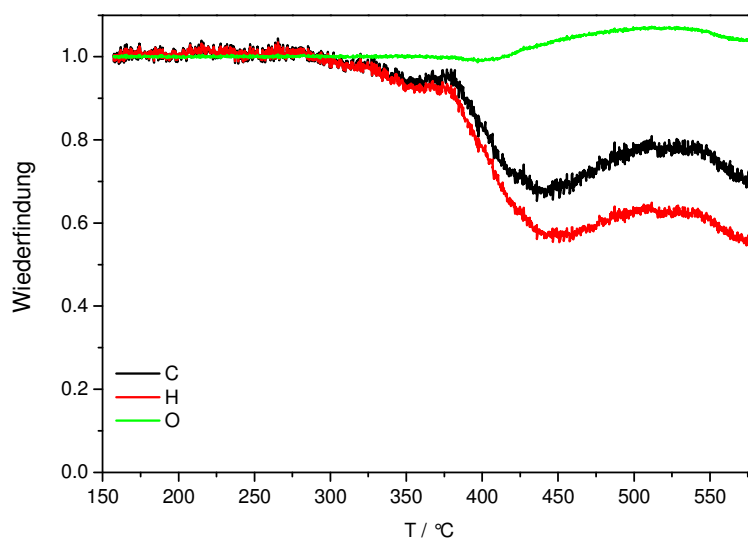


Abbildung 10-10: Elementbilanzen der temperaturprogrammierten Reaktion von Naphthalin und Sauerstoff: 1 g mit Natronlauge modifizierter Katalysator mit 3 % (g g^{-1}) Natrium, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 0,25 % (L L^{-1}) $C_{10}H_8$, 3 % (L L^{-1}) O_2 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

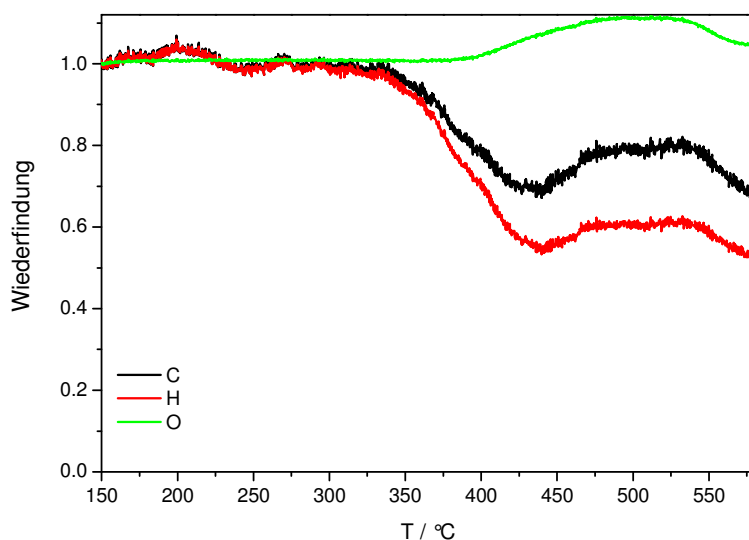


Abbildung 10-11: Elementbilanzen der temperaturprogrammierten Reaktion von Naphthalin und Sauerstoff: 2 g mit Natronlauge modifizierter Katalysator mit 3 % (g g^{-1}) Natrium, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 0,25 % (L L^{-1}) C_{10}H_8 , 3 % (L L^{-1}) O_2 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

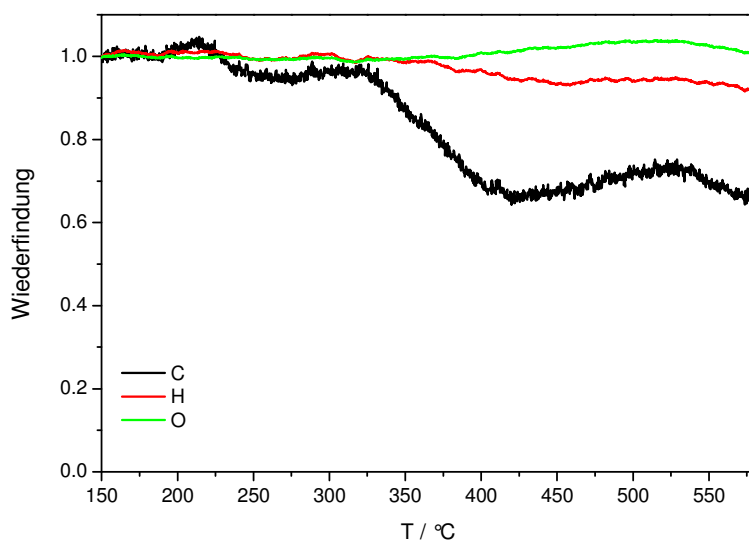


Abbildung 10-12: Elementbilanzen der temperaturprogrammierten Reaktion von Naphthalin, Wasser und Sauerstoff: 2 g mit Natronlauge modifizierter Katalysator mit 3 % (g g^{-1}) Natrium, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 0,25 % (L L^{-1}) C_{10}H_8 , 5 % (L L^{-1}) H_2O und 3 % (L L^{-1}) O_2 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

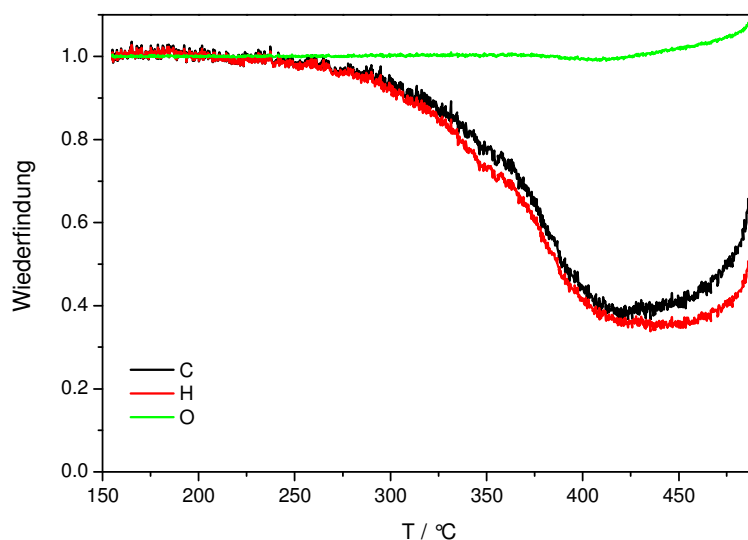


Abbildung 10-13: Elementbilanzen der zweiten temperaturprogrammierten Reaktion von Naphthalin und Sauerstoff: 2 g mit Natriumcarbonat modifizierter Katalysator mit 5 % (g g^{-1}) Natrium, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 0,25 % (L L^{-1}) C_{10}H_8 , 3 % (L L^{-1}) O_2 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

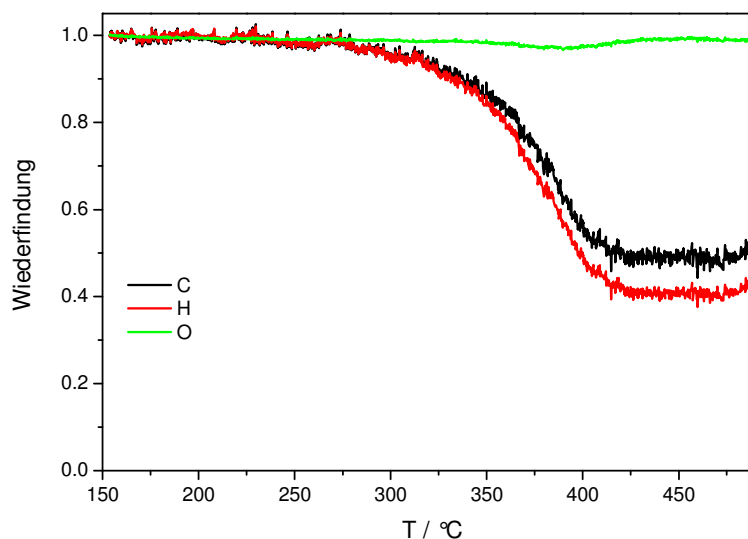


Abbildung 10-14: Elementbilanzen der zweiten temperaturprogrammierten Reaktion von Naphthalin und Sauerstoff: 2 g mit Natriumcarbonat modifizierter Katalysator mit 2,5 % (g g^{-1}) Natrium, Volumenstrom 100 ml min^{-1} , 0,25 % (L L^{-1}) C_{10}H_8 , 3 % (L L^{-1}) O_2 in Argon, Heizrate 5 K min^{-1} .

E. Identifizierung der Produkte der Naphthalinoxidation am GC-MS

Für alle Messungen wurde ein Gerät vom Typ GC8000 (Gaschromatograph) mit einem MD800 (Massenspektrometer) der Fa. Fisons Instruments verwendet.

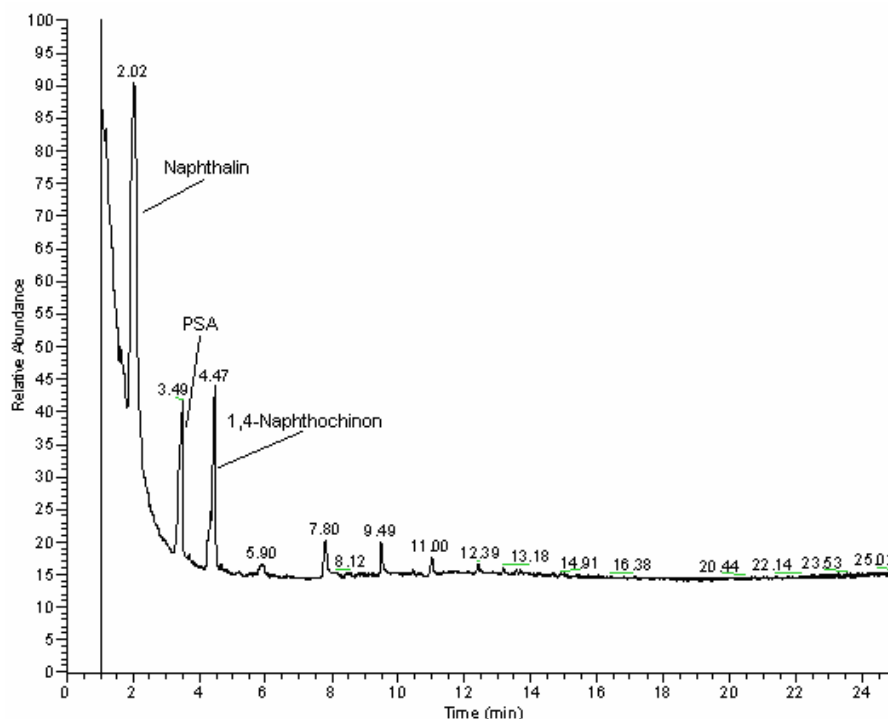


Abbildung 10-15: GC-Spektrum des Reaktionsgemisches aus der Partialoxidation von Naphthalin (Säule: SE 45, stationäre Phase: Methylphenyl-Polysiloxan; Länge: 5 m, Innendurchmesser: 0,25 mm, Trenndauer 25 min, Heizrate 10 K min⁻¹ von 50-250 °C, 5 min Haltezeit, Trägergas Helium).

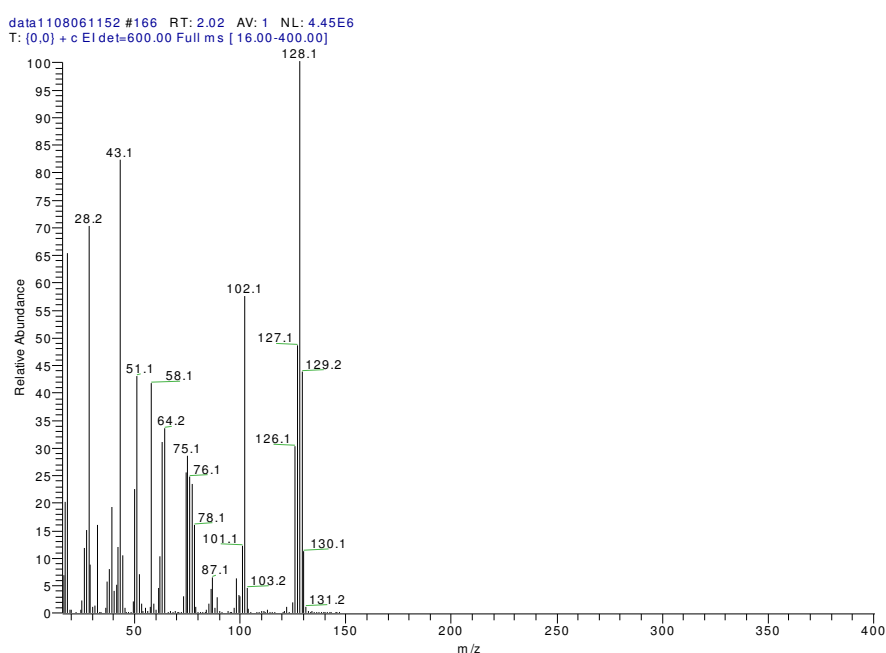


Abbildung 10-16: MS-Spektrum nach 2,02 min Retentionszeit (max. des Naphthalinpeaks).

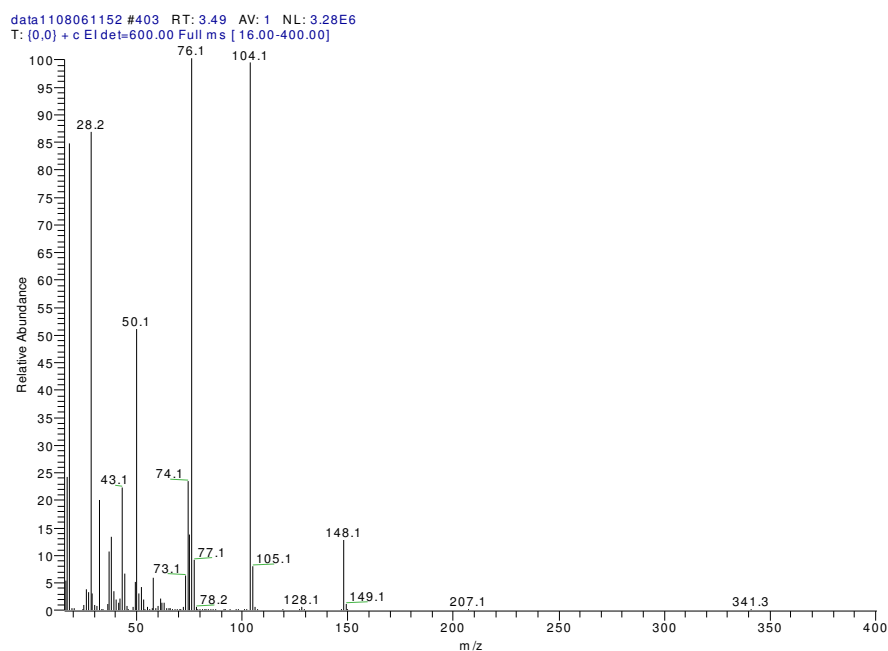


Abbildung 10-17: MS-Spektrum nach 3,49 min Retentionszeit (max. des Phthalsäureanhydridpeaks).

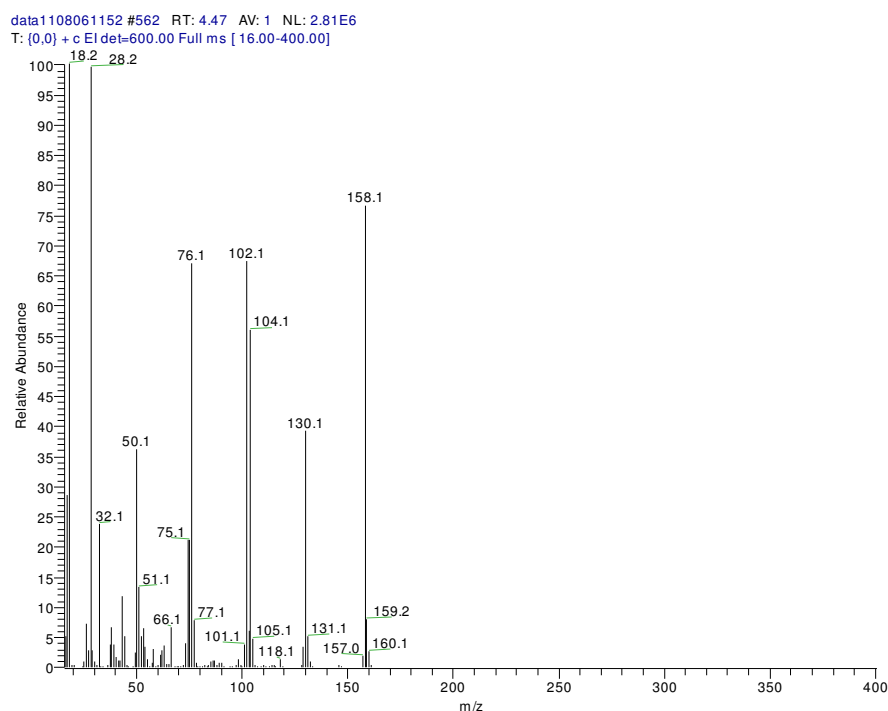


Abbildung 10-18: MS-Spektrum nach 3,49 min Retentionszeit (max. des 1,4-Naphthochinonpeaks).

F. Bestimmung des gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten k_g und der Sherwoodzahl Sh

Zur Bestimmung des gaseitigen Stoffübergangskoeffizienten k_g ist zunächst die Berechnung des binären Diffusionskoeffizienten von Naphthalin in Argon notwendig. Die hierfür eingesetzte Beziehung ermöglicht es, dessen Wert auf 10 % genau zu berechnen ^[Bae-2006].

$$D_{1,2} = \frac{18,583 \cdot T^{1,5} [(M_1 + M_2) / M_1 \cdot M_2]^{0,5}}{p \cdot \sigma_{12}^2 \Omega}$$

mit: T absolute Temperatur / K

M_i Molmasse / kg kmol⁻¹

p Gesamtdruck / 10⁵ Pa

Ω Kollisionsintegral

ε, σ Kraftkonstanten der Funktion für das Lennard-Jones Potential, σ / pm

k_B Boltzmann-Konstante 1,38062 · 10⁻²³ J K⁻¹

Für das Kollisionsintegral Ω , dass von der Kraftkonstante $\varepsilon_{1,2}$ folgendermaßen abhängt:

$$\Omega = f\left(\frac{k_B T}{\varepsilon_{1,2}}\right)$$

kann die Kraftkonstante entweder in Form von ε_i/k_B aus Tabellen abgelesen (93,3 K für Argon ^[Bae-2006]) werden oder aus den kritischen Zustandsdaten ermittelt werden:

$$\frac{k_B T}{\varepsilon_i} = 1,3 \frac{T}{T_{krit}}.$$

Nach dieser Beziehung beträgt $\varepsilon_i/k_B = 575,5$ K für Naphthalin. Für die Kraftkonstante σ_i wird bei fehlendem tabelliertem Wert das Molvolumen am Kondensationspunkt bei Normaldruck V_{KP} benötigt.

Dieses lässt sich für Naphthalin über atomare Volumeninkremente auf 147,6 cm³ mol⁻¹ abschätzen ^[Bae-2006]. Somit beträgt $\sigma_{C_{10}H_8} = 623,6$ pm. Mit $\sigma_{Ar} = 354,2$ pm lassen sich nun $\sigma_{1,2}$ und $k_B T / \varepsilon_{1,2}$ unter Verwendung der folgenden Formeln berechnen:

$$\varepsilon_{1,2} = \sqrt{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}$$

$$\sigma_{1,2} = 0,5(\sigma_1 + \sigma_2).$$

Anhang

Für die beiden untersuchten Temperaturen von 250 und 400 °C ergeben sich damit die folgenden Werte für die Kraftkonstante und für die Kollisionsintegrale:

$$\sigma_{1,2} = 488,9 \text{ pm}$$

$$\Omega (250^\circ\text{C}) = 1,032$$

$$\Omega (440^\circ\text{C}) = 0,943.$$

Es ergibt sich daraus für den molekularen Gasdiffusionskoeffizienten:

$$D_{C_{10}H_8, Ar} (250^\circ\text{C}) = 0,163 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$D_{C_{10}H_8, Ar} (440^\circ\text{C}) = 0,284 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

Anhand des idealen Gasgesetzes lässt sich die Dichte des Gases in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmen:

$$\rho = M \frac{n}{V} = M \frac{p}{RT}$$

Damit ergibt sich für reines Argon, dessen Dichte hier näherungsweise für das Reaktionsgas berechnet wird:

$$\rho (250^\circ\text{C}) = 2,94 \text{ kg m}^{-3}$$

$$\rho (440^\circ\text{C}) = 2,16 \text{ kg m}^{-3}.$$

Aus dem VDI-Wärmeatlas kann die dynamische Viskosität η von Argon aus tabellierten Werten für die beiden betrachteten Temperaturen interpoliert werden und mit der zuvor bestimmten Dichte in die kinematische Viskosität ν überführt werden:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

$$\nu (250^\circ\text{C}) = 1,17 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\nu (440^\circ\text{C}) = 1,97 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}.$$

Anhand des bekannten Volumenstroms von 100 ml min^{-1} (STP) lässt sich mittels des idealen Gasgesetzes der tatsächliche Volumenstrom bei den betrachteten Temperaturen und damit auch die theoretische im Strömungsrohr vorherrschende Leerrohrgeschwindigkeit bei einem Innendurchmesser von 8 mm berechnen:

$$u (250^\circ\text{C}) = 0,059 \text{ m s}^{-1}$$

$$u (440^\circ\text{C}) = 0,081 \text{ m s}^{-1}.$$

Anhang

Bei einem mittleren Partikeldurchmesser von $200\text{ }\mu\text{m}$ ergeben sich hiermit unter der Verwendung der Definitionsgleichung der Reynoldszahl

$$Re = \frac{u \cdot d_p}{\nu}$$

die folgenden Werte:

$$Re(250\text{ }^{\circ}\text{C}) = 1,0$$

$$Re(440\text{ }^{\circ}\text{C}) = 0,822.$$

Die Schmidt-Zahl $Sc = \nu / D_{1,2}$ beträgt:

$$Sc(250\text{ }^{\circ}\text{C}) = 0,718$$

$$Sc(440\text{ }^{\circ}\text{C}) = 0,693.$$

Unter Verwendung der empirischen Abschätzung ^[Bae-1999]:

$$j_m = \frac{1,15}{\varepsilon} Re^{-0,5}$$

lassen sich Sherwoodzahlen unter Verwendung folgender Beziehung ermitteln ^[Bae-1999]:

$$j_m = \frac{Sh}{Re \cdot Sc^{1/3}}.$$

Umformen und Einsetzen der zuvor berechneten Größen liefert:

$$Sh(250\text{ }^{\circ}\text{C}) = 1,456$$

$$Sh(440\text{ }^{\circ}\text{C}) = 1,901.$$

Über die Definition der Sherwoodzahl

$$Sh = \frac{k_g \cdot d_p}{D}$$

erhält man:

$$k_g(250\text{ }^{\circ}\text{C}) = 0,119\text{ m s}^{-1}$$

$$k_g(440\text{ }^{\circ}\text{C}) = 0,270\text{ m s}^{-1}.$$

G. Röntgendiffraktogramme der durch mechanische Mischung hergestellten Katalysatoren

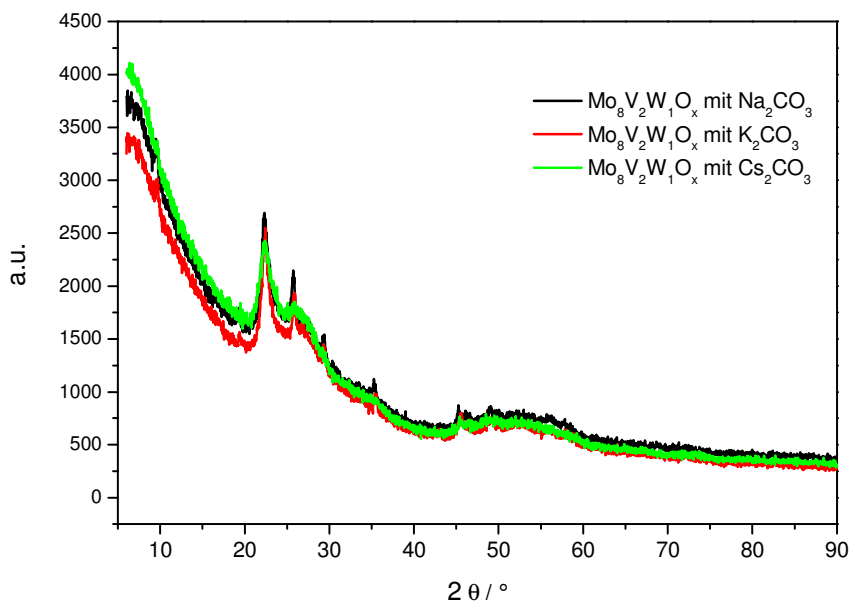


Abbildung 10-19: Vergleich der Röntgendiffraktogramme der aus Alkalimetallcarbonaten und $\text{Mo}/\text{V}/\text{W}$ -Mischoxid durch mechanische Mischung präparierten Katalysatoren.

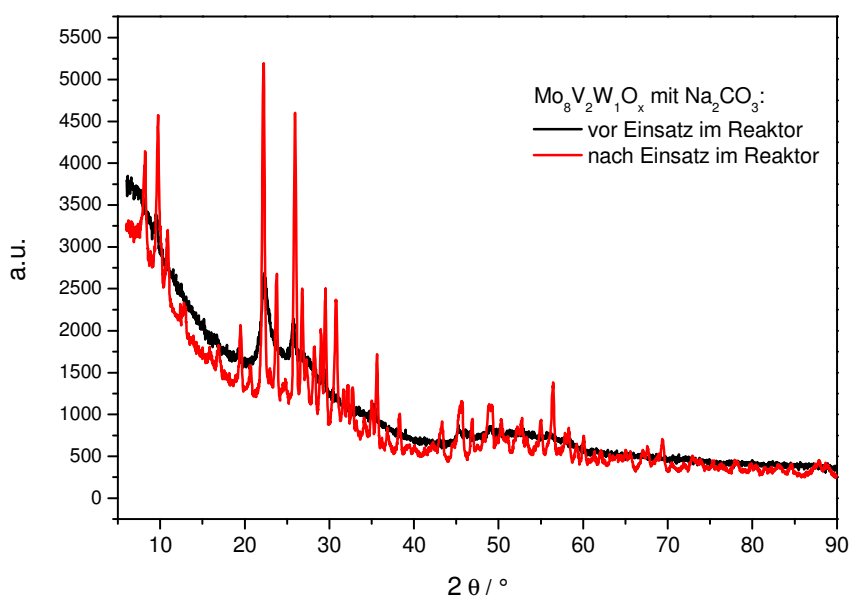


Abbildung 10-20: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von frischem und für die Experimente verwendetem mit 5 % Natriumgehalt aus Na_2CO_3 und $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ präpariertem Katalysator.

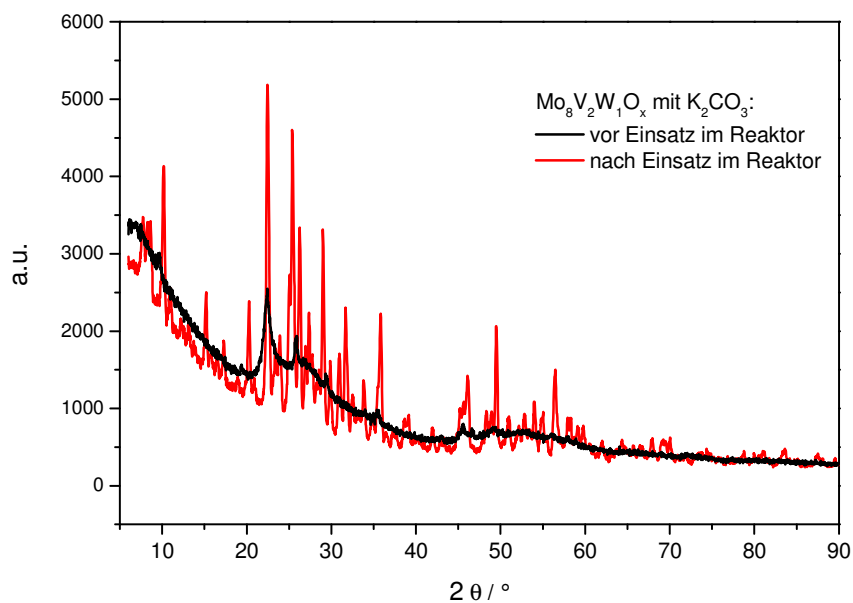


Abbildung 10-21: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von frischem und für die Experimente verwendetem mit 5 % Kaliumgehalt aus K_2CO_3 und $\text{Mo}_8\text{V}_2\text{W}_1\text{O}_x$ präpariertem Katalysator.

Sonja Herrmann
Roquetteweg 6
64285 Darmstadt

08.10.2007

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.



Sonja Herrmann
Roquetteweg 6
64285 Darmstadt

08.10.2007

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

A handwritten signature in blue ink that reads "Sonja Herrmann". The script is cursive and fluid, with the first letters of the first and last names being capitalized and prominent.

Lebenslauf

Name: Sonja Herrmann
Geburtsdatum: 11.06.1979
Geburtsort: Hamburg
Nationalität: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung:

1985 - 1989 Grundschule Hasselbrook / Hamburg
1989 - 1998 Matthias-Claudius-Gymnasium / Hamburg
Abschluss: allgemeine Hochschulreife

Studium:

10/1998 – 12/1998 Studium der Verfahrenstechnik an der Technischen Universität
Hamburg-Harburg
10/2001 Vordiplom
01/2002 – 06/2002 Auslandsstudium:
Lunds Tekniska Högskola, Schweden
10/2003 – 04/2004 Diplomarbeit:
“Abbau von Proteinen in Wasser unter erhöhten Drücken und
Temperaturen“
Abschluss: Diplom-Ingenieur (Verfahrenstechnik)

Promotion:

seit 05/2004 Promotion am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare
Chemie der TU Darmstadt

Darmstadt, den 08.10.2007

